

**NMR- und ESR-Untersuchungen zur Diffusion
in festem Lithiumchlorid mit Zusätzen der
zweiwertigen Kationen Cu^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+}**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

ANNETTE LAWITZKI
aus Solingen

Bochum 1987

**NMR- und ESR-Untersuchungen zur Diffusion
in festem Lithiumchlorid mit Zusätzen der
zweiwertigen Kationen Cu^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+}**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

ANNETTE LAWITZKI
aus Solingen

Bochum 1987

HMW- und ESR-Untersuchungen zur Bestimmung
in festem Lithiumchlorid mit Zusatz von
zweiwertigen Kationen Cu²⁺, Ni²⁺ und Mn²⁺

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Albert-Ludwigs-Universität
Bonn

von

ANNETTE LAWITZKI
aus Solingen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1987

Referent: Prof. Dr. H. Richterling

Korreferent: Prof. Dr. G.H. Findenegg

3. Prüfer: Prof. Dr. K. Wieghardt

Bonn 1987

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für
Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die
interessante Themenstellung, die Förderung dieser
Arbeit und für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg bedanke ich mich
für die Übernahme des Korreferates.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, insbesondere Frau
H. Böhm, Herrn H. Messing und Herrn H. Rayess, möchte
ich für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit
meinen herzlichen Dank aussprechen.

Inhalt

Seite

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	4
2.1	Das System $\text{LiCl}-\text{CuCl}_2$	4
2.2	Der Jahn-Teller-Effekt von Cu^{2+} in Alkalihalogenid-kristallen	7
2.3	Fehlordnung in LiCl	10
3	Eigenschaften und Behandlung des Probenmaterials	16
3.1	Substanzeigenschaften	16
3.2	Trocknung und Reinigung von LiCl	22
3.3	Trocknung der Dotierungssubstanzen	24
3.4	Probenherstellung	26
3.5	Herstellung der Dotierungen mit Cu^{2+} -Ionen	28
3.6	Analyse des Fremdionengehaltes durch AAS	31
3.7	Analytische Bestimmung des Cu^{+} - und Cu^{2+} -Gehaltes bei gleichzeitigem Vorliegen beider Ionensorten	34
4	Elektronenspinresonanz	38
4.1	Theoretische Grundlagen	38
4.1.1	Elektronenkonfiguration von Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen	39
4.1.2	Zeeman-Aufspaltung	41
4.1.3	Feinstruktur	45
4.1.4	Hyperfeinstruktur	51
4.1.5	Theorie der Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Pulverspektren	53
4.2	Das ESR-Experiment	58
4.2.1	Das Meßprinzip	58
4.2.2	Durchführung der Messungen	60

4.3	Diskussion der Mn^{2+} -Spektren	62
4.3.1	Mn^{2+} -Pulverspektren	62
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Mn^{2+} -Spektren	64
4.3.3	Ergebnisse aus den Mn^{2+} -Spektren im Vergleich mit Literaturdaten	74
4.4	Diskussion der Cu^{2+} -Spektren	76
4.4.1	Cu^{2+} -Pulverspektren	76
4.4.2	Temperaturabhängigkeit der Cu^{2+} -Spektren	78
4.4.3	Ergebnisse aus den Cu^{2+} -Spektren im Vergleich mit Literaturdaten	82
5	Kernmagnetische Resonanz	85
5.1	Theoretische Grundlagen	85
5.1.1	Allgemeine Grundlagen und kernmagnetische Eigenschaften von LiCl	85
5.1.2	Kernspin-Gitter-Relaxation durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung	88
5.1.3	Korrelationseffekte	91
5.1.4	Spektraldichte nach BPP	93
5.1.5	Spektraldichte nach Torrey	95
5.1.6	Kreuzrelaxation	100
5.1.7	Kernspin-Gitter-Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung	102
5.1.8	Statische Linienbreite	105
5.1.9	Linienverschmälerung	108
5.2	Durchführung der Messungen	110
5.2.1	Apparativer Aufbau	110
5.2.2	Messung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1	112
5.2.3	Auswertung bei nicht-exponentiellem Magnetisierungsverlauf	113
5.3	Ergebnisse der T_1 -Messungen am Kern ${}^7\text{Li}$	116
5.3.1	T_1 von ${}^7\text{Li}$ in reinem LiCl	117
5.3.2	T_1 von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$	120
5.3.3	T_1 von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$	123
5.3.4	T_1 von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ und $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$	129

5.4	Ergebnisse der T_1 -Messungen am Kern ^{35}Cl	137
5.4.1	T_1 von ^{35}Cl in reinem LiCl	137
5.4.2	T_1 von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$	139
5.4.3	T_1 von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$	145
5.4.4	T_1 von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ und $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$	149
5.5	Ergebnisse der Linienbreitenmessungen am Kern ^7Li	155
5.5.1	ΔB von ^7Li in reinem LiCl	156
5.5.2	ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$	158
5.5.3	ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$	159
5.5.4	ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ und $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$	162
6	Diskussion der Ergebnisse und vergleichende Betrachtungen	166
6.1	Diffusion in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$	166
6.1.1	Leerstellendiffusion	166
6.1.2	Diffusion der Li^+ -Ionen	168
6.1.3	Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen	174
6.2	Diffusion in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$	178
6.2.1	Leerstellendiffusion in Gegenwart von Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziaten	178
6.2.2	Diffusion der Li^+ -Ionen	183
6.3	Diffusion in $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$	189
6.3.1	Vergleich mit Diffusionsuntersuchungen bei Cu^+ -Zusatz	189
6.3.2	Diffusion der Li^+ -Ionen	193
7	Zusammenfassung	199
8	Literaturverzeichnis	203

1 Einleitung

Die Diffusion in festen Stoffen beruht auf der Beweglichkeit von Gitterfehlern im Kristall. Diffusionsuntersuchungen bieten die Möglichkeit, das Fehlordnungsverhalten der Kristalle sowie die Platzwechselvorgänge der Gitterfehler und Gitterbausteine zu studieren. Bevorzugte Modellsubstanzen für solche Untersuchungen sind die einfachen kubischen Ionenkristalle der Alkali- und Silberhalogenide. In diesen Substanzen hat man mit verschiedenen Untersuchungsmethoden eine ungewöhnlich schnelle Diffusion der Cu^+ -Ionen beobachtet.

Die ersten gut untersuchten Beispiele für schnell diffundierende Cu^+ -Ionen waren AgCl - und AgBr -Wirtskristalle¹⁻⁶⁾. In den letzten Jahren wurde die schnelle Fremdionendiffusion in zunehmendem Maße auch in den Alkalihalogeniden nachgewiesen⁷⁻⁹⁾. So hat Budde¹⁰⁻¹³⁾ mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Kernresonanz-Messungen gezeigt, daß Cu^+ -Ionen in den Alkaliiodiden sehr viel schneller wandern als die Wirtskationen selbst. Zur Erklärung der schnellen Diffusion wurde eine Beteiligung von Zwischengitterplätzen an den Platzwechselvorgängen vorgeschlagen. Zur weiteren Klärung der Diffusionsmechanismen von Cu^+ -Ionen in Alkalihalogeniden trugen die Kernresonanz-Untersuchungen von Henke^{14,15)} an KBr , KCl und LiCl bei.

Da Kupferionen in den Wertigkeitsstufen +1 und +2 vorkommen, stellt sich die Frage, ob auch zweiwertige Kupferionen eine schnelle Diffusion in den Alkalihalogeniden zeigen. Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen können durch Umladung unter Chlor-Druck von einer Oxidationsstufe in die andere überführt werden. Cu^{2+} -Ionen zeichnen sich durch zwei für festkörperphysikalische Untersuchungen wichtige Eigenschaften aus: Sie besitzen ein ungepaartes Elektron und sind daher paramagnetisch. In oktaedrischer Koordination weisen Cu^{2+} -Ionen einen Jahn-Teller-Effekt auf.

Die Diffusionsuntersuchungen an Dotierungen mit Cu^{2+} -Ionen erscheinen besonders aufschlußreich im Vergleich zu Dotierungen mit Mn^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen. Mn^{2+} ist wie Cu^{2+} ein paramagnetisches Ion, das jedoch im allgemeinen keinen Jahn-Teller-Effekt zeigt. Der Vergleich mit dem

diamagnetischen Mg^{2+} -Ion bietet sich an, weil aus Messungen der elektrischen Ionenleitfähigkeit bereits Informationen über die Platzwechselvorgänge in mit Mg^{2+} -Ionen dotierten Alkalihalogeniden bekannt sind ¹⁶⁾.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Kernresonanz- und Elektronenspinresonanz-Messungen zur Untersuchung der Platzwechselvorgänge in festem LiCl , das mit den zweiwertigen Ionen Cu^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} dotiert ist. Die Untersuchungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600°C . Die Meßmethode der kernmagnetischen Resonanz bietet gegenüber den "klassischen" Diffusionsuntersuchungen der Ionenleitfähigkeit und der Tracer-Diffusion den Vorteil, daß sowohl die Bewegungen der Gitterbausteine als auch die der Gitterfehler verfolgt werden können. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein eines Kernes, der überwiegend durch dipolare Wechselwirkungen relaxiert, und eines Kernes, der über Quadrupol-Wechselwirkungen relaxiert. Eine geeignete Matrixsubstanz, die diese Bedingung sehr gut erfüllt, ist Lithiumchlorid.

Die Spin-Gitter-Relaxation der ^7Li -Kerne wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der diffundierenden Li^+ -Ionen untereinander verursacht. Aus der Temperaturabhängigkeit der experimentell bestimmten Relaxationsraten läßt sich die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen ermitteln. In Gegenwart der Fremdionen Cu^{2+} und Mn^{2+} tragen dipolare Wechselwirkungen zwischen den ^7Li -Kernspins und den Elektronenspins der paramagnetischen Ionen zur Relaxation der ^7Li -Kerne bei. Die Relaxation des ^{35}Cl -Kerns erfolgt dagegen durch die Wechselwirkung seines Kernquadrupolmomentes mit den zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten, die von diffundierenden Gitterfehlern hervorgerufen werden. Die am ^{35}Cl -Kern gemessenen Relaxationsraten ermöglichen daher Aussagen über die Platzwechselprozesse von Gitterfehlern wie Leerstellen oder Fremdionen.

Die Bestimmung verschiedener Kernresonanz-Meßgrößen, beispielsweise der Spin-Gitter-Relaxationsrate und der Absorptionslinienbreite, erlauben die Ausweitung der Informationen auf einen großen Temperaturbereich. Infolgedessen stellen Linienbreitenmessungen am ^7Li -Kern eine wertvolle Ergänzung der Relaxationszeitmessungen bei tieferen Temperaturen dar.

Bei dem Einbau zweiwertiger Kationen in einen LiCl-Kristall entstehen aus Gründen der Elektroneutralität im Gitter Kationenleerstellen in gleicher Anzahl, wie Fremdionen vorhanden sind. Sowohl die Platzwechsel- frequenz der Leerstellen als auch die aufgrund des erhöhten Leerstel- lenangebots zunehmende Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen können durch Kernresonanz-Messungen an den Kernen ^{35}Cl und ^7Li bestimmt werden.

Da die zugesetzten Fremdionen Cu^{2+} und Mn^{2+} paramagnetisch sind, bieten sich Elektronenspinresonanz-Messungen für einen einfachen qualitativen Nachweis dieser Ionen an. Über ESR-Untersuchungen an Cu^{2+} - und Mn^{2+} - haltigen Alkalihalogenidkristallen bei Temperaturen unterhalb Raumtem- peratur wird mehrfach in der Literatur berichtet ^{17,18}). Dagegen sind Untersuchungen bei hohen Temperaturen äußerst selten ¹⁹). Es zeigt sich, daß die ESR-Spektren weitere nützliche Informationen zu den Diffusions- vorgängen in LiCl liefern: Aus der Temperaturabhängigkeit von Signalform bzw. Signalintensität der Spektren kann auf das Vorliegen von Fremdion- Leerstelle-Assoziaten geschlossen werden.

In dem folgenden Kapitel 2 werden einige spezielle Probleme diskutiert, die bei den Diffusionsuntersuchungen des Systems $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ von grund- legender Bedeutung sind. Dies sind insbesondere die thermische Instabi- lität von festem CuCl_2 und der Jahn-Teller-Effekt von Cu^{2+} -Ionen.

Kapitel 3 befaßt sich mit den Eigenschaften und der Behandlung der verwendeten Substanzen sowie mit der Herstellung der Proben. Es wird ein Analysenverfahren geschildert, das speziell zur Bestimmung des Cu^+ - und Cu^{2+} -Gehaltes bei gleichzeitigem Vorliegen beider Ionensorten in den Proben entwickelt wurde.

Die Kapitel 4 und 5 umfassen die Untersuchungen mit der Elektronen- spinresonanz und der kernmagnetischen Resonanz. Nach der Beschreibung der wichtigsten theoretischen Grundlagen werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt.

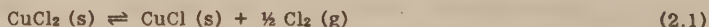
Kapitel 6 enthält eine umfassende Diskussion aller Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Meßverfahren erzielt wurden. Die Zusammenfassung der wichtigsten Resultate in Kapitel 7 schließt die Arbeit ab.

2 Problemstellung

Bei den Diffusionsuntersuchungen des Systems $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ sind einige spezielle Probleme, die auf die Eigenschaften des zweiwertigen Kupfers zurückzuführen sind, von grundlegender Bedeutung. In Abschnitt 2.1 wird zunächst auf das heterogene Gleichgewicht zwischen CuCl_2 und CuCl eingegangen, da dieses Gleichgewicht vor allem bei der Präparation Cu^{2+} -haltiger Proben zu beachten ist. Abschnitt 2.2 befaßt sich mit den elektronischen Eigenschaften von Cu^{2+} -Ionen in Verbindung mit dem Jahn-Teller-Effekt. Schließlich wird in Abschnitt 2.3 erläutert, wie der Einbau von Cu^{2+} -Ionen oder anderen zweiwertigen Kationen in Lithiumchloridkristalle die Fehlordnung dieser Kristalle beeinflußt.

2.1 Das System $\text{LiCl}-\text{CuCl}_2$

Temperaturabhängige Untersuchungen an dem System $\text{LiCl}-\text{CuCl}_2$ sind weitaus schwieriger als an anderen binären Systemen wie beispielsweise $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$, $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ und $\text{LiCl}-\text{CuCl}$. CuCl_2 ist nämlich eine thermisch nicht beständige Substanz, die mit CuCl in einem heterogenen Gleichgewicht steht:



Es ist deshalb nicht ganz einfach, Kupfer in der Oxidationsstufe +2 ohne einen merklichen Anteil der Oxidationsstufe +1 zu erhalten. Bei Untersuchungen an CuCl_2 oder $\text{LiCl} + \text{CuCl}_2$ in einem geschlossenen System ist vor allem bei höheren Temperaturen dafür zu sorgen, daß sich das Gleichgewicht nach Gleichung (2.1) stets auf der Seite des CuCl_2 befindet. Die Lage des Gleichgewichts läßt sich durch die Einstellung eines bestimmten Chlor-Drucks beeinflussen. Wenn der Chlor-Druck größer ist als der Gleichgewichtswert, dann läuft die Reaktion in Gleichung (2.1) von rechts nach links ab, das heißt, CuCl_2 ist stabil. Der Gleichgewichtsdruck von Cl_2 ist nur von der Temperatur abhängig.

Aus den thermodynamischen Daten für CuCl₂, CuCl und Cl₂ nach Wagman et al.²⁰⁾ sowie nach den JANAF-Tables²¹⁾ wurde auf der Grundlage von Gleichung (2.1) der Gleichgewichtsdruck von Chlor als Funktion der Temperatur berechnet. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abbildung 2.1 graphisch dargestellt. Auffällig ist die große Abweichung zwischen den berechneten Werten. Die Chlor-Drücke, die mit den Daten aus den JANAF-Tables²¹⁾ berechnet wurden, sind über den gesamten Temperaturbereich um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer als die nach Wagman et al.²⁰⁾ ermittelten Werte. Eine eindeutige Zuordnung eines Cl₂-Drucks zu einer bestimmten Temperatur ist daher nicht möglich. Diese Abweichungen in den Gleichgewichtsdrücken lassen die Problematik bei der Behandlung des Systems CuCl-CuCl₂ erkennen.

Die Auftragung 2.1 zeigt außerdem experimentell bestimmte Gleichgewichtsdrücke von Cl₂, die bei der Dissoziation von CuCl₂ gemäß Gleichung (2.1) von verschiedenen Autoren gemessen wurden (Ephraim²²⁾; Biltz, Fischer²³⁾; Korvezee²⁴⁾; Tarasenkov et al.²⁵⁾; Krustinsons²⁶⁾; Hammer, Gregory²⁷⁾; Kuz'menko, Novikov²⁸⁾). Im Gegensatz zu den berechneten Drücken stimmen die experimentellen Werte wesentlich besser überein.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf das binäre System CuCl-CuCl₂. Von ebenso großem Interesse ist nun das thermische Verhalten des Systems LiCl-CuCl₂. Das durch Gleichung (2.1) beschriebene Gleichgewicht zwischen CuCl und CuCl₂ kann man ausnutzen, um LiCl-Kristalle mit zweiwertigen Kupferionen zu dotieren. Durch Einstellung eines genügend großen Chlor-Drucks läßt sich Cu⁺ zu Cu²⁺ oxidieren. Sutakshuto-Trivijitkasem et al.²⁹⁾ haben das System LiCl-CuCl₂ mit der Differenzthermoanalyse (DTA) studiert. Das Phasendiagramm zeigt ein einfaches eutektisches System mit einem eutektischen Punkt bei 450 °C und einem CuCl₂-Stoffmengenanteil von 36 %. Thermische Effekte bei 348 °C und 386 °C werden auf mögliche Reaktionen in dem ternären System LiCl-CuCl₂-CuCl zurückgeführt. Denn obwohl die abgeschmolzenen Probengefäße mit Cl₂ gefüllt waren, um die Zersetzung von CuCl₂ zu unterdrücken, ist die Bildung von CuCl nicht vollständig auszuschließen. Zu diesem

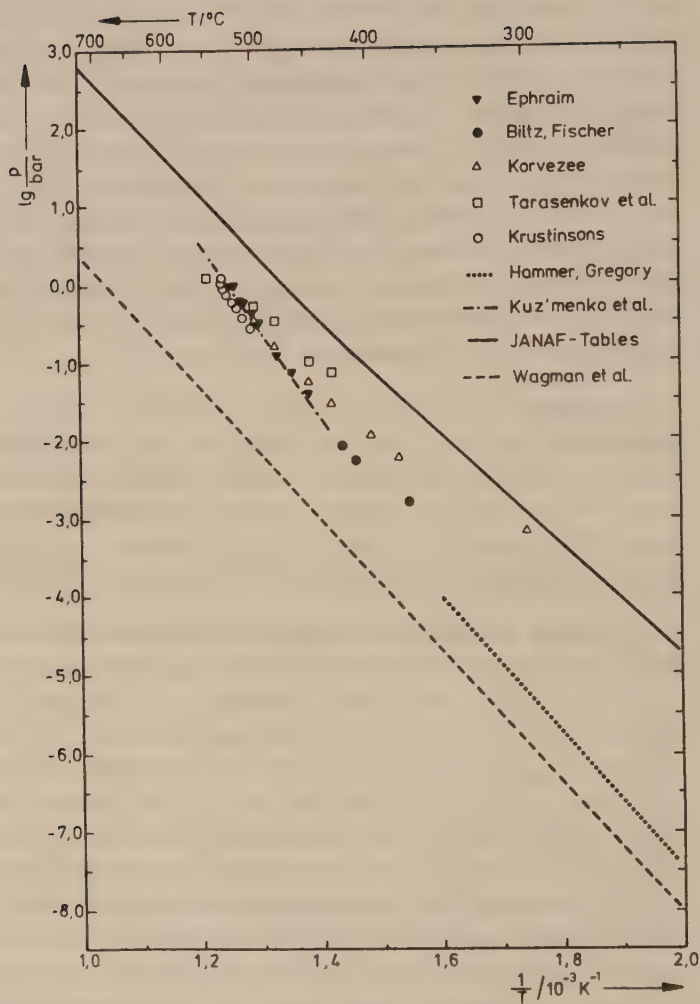


Abb. 2.1: Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks von Cl_2 über Mischungen von CuCl_2 und CuCl . Die Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen mit Daten nach Wagman et al.²⁰⁾ und aus den JANAF-Tables²¹⁾ sind experimentell bestimmten Cl_2 -Drücken verschiedener Autoren gegenübergestellt (Näheres s. Text).

Ergebnis kommen auch Vorobei und Skiba ³⁰⁾, die DTA-Messungen an den Systemen NaCl-CuCl₂ und KCl-CuCl₂ durchgeführt haben. Die Autoren geben den Anteil von Kupfer(I)-chlorid in der Schmelze aufgrund ihrer Analysenergebnisse mit einer volumetrischen Methode mit 20...25 % an. Simonetti und McClure ³¹⁾ haben zur Dotierung von LiCl mit Cu²⁺-Ionen ein anderes Verfahren gewählt, nämlich die Oxidation von metallischem Kupfer mit Cl₂-Gas in einer LiCl-Schmelze. Sie schätzen den Anteil von Cu⁺ in ihren LiCl-Kristallen auf etwa 20 %.

Die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen zeigen, daß es offensichtlich schwierig ist, Alkalichloridkristalle mit Cu²⁺-Ionen zu dotieren und in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, ohne dabei gleichzeitig zumindest geringe Mengen an Cu⁺-Ionen zu erhalten. Häufig liegt ein ternäres System aus Alkalichlorid-CuCl₂-CuCl vor.

2.2 Der Jahn-Teller-Effekt von Cu²⁺ in Alkalihalogenidkristallen

In einem Alkalihalogenidkristall ist das Kation oktaedrisch von den sechs benachbarten Halogenidionen umgeben. Wenn das Alkaliion durch ein Fremdion, beispielsweise ein Cu²⁺-Ion, substituiert wird, so ist auch das Cu²⁺-Ion oktaedrisch von den Liganden umgeben. Speziell das Cu²⁺-Ion zeichnet sich aber durch eine besondere elektronische Eigenschaft aus, die zu einer starken tetragonalen Verzerrung der oktaedrischen Koordination führt. Das Cu²⁺-Ion besitzt nämlich einen entarteten elektronischen Grundzustand, den ²E_g-Zustand. Die totalsymmetrische Anordnung der Liganden in diesem Zustand ist instabil. Die Entartung des Elektronengrundzustands wird durch eine Verzerrung des ursprünglichen Koordinationsoktaeders aufgehoben, wobei eine stabile Konfiguration mit niedrigerer Symmetrie entsteht. Dieser Effekt wird nach seinen Entdeckern als Jahn-Teller-Effekt bezeichnet ³²⁾. Das Jahn-Teller-Theorem ist allgemein gültig und besagt, daß mehratomige Moleküle in einem entarteten Elektronenzustand instabil sind und die Bahn-Entartung durch Symmetrieeberniedrigung der Kernkonfiguration aufgehoben wird. Hiervon sind lineare Moleküle ausgenommen. Das Theorem gilt sowohl für den Grundzustand als auch für angeregte Elektronenzustände.

Das Theorem sagt nichts darüber aus, ob die Verzerrung des Koordinationspolyeders statischer oder dynamischer Natur ist. Bei dem statischen Jahn-Teller-Effekt nehmen die Liganden stabile Gleichgewichtslagen mit unterschiedlichen Abständen zum Zentralion ein. Dadurch bildet sich eine statische Deformation des Koordinationspolyeders aus. Für ein Cu^{2+} -Ion, das oktaedrisch von den Liganden umgeben ist, äußert sich die Verzerrung in den meisten Fällen in Form eines entlang einer kristallographischen Achse gestreckten Oktaeders ³³⁾.

Wenn der Effekt dynamisch ist, wechselt die Richtung der Verzerrung zwischen den drei möglichen Ausrichtungen entlang der vierzähligen Oktaederachsen, das heißt, das System schwingt zwischen äquivalenten Grenzstrukturen hin und her ³⁴⁾ (siehe Abb. 2.2). Dieses Verhalten läßt sich durch eine Potentialfläche mit drei Energieminima beschreiben. Die Energiebarriere zwischen den Minima liegt bei Raumtemperatur in der Größenordnung von kT (k : Boltzmann-Konstante, T : absolute Temperatur). Daher kann die Potentialschwelle für den Übergang von einer Grenzstruktur in eine andere leicht durch thermische Anregung überwunden werden. Bei einem raschen Wechsel der gestreckten Oktaederachse beobachtet man im zeitlichen Mittel ein reguläres Koordinationspolyeder.

Ein geeignetes Meßverfahren zur Untersuchung paramagnetischer Ionen, die einen Jahn-Teller-Effekt zeigen, ist die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. In oktaedrischen Cu^{2+} -Komplexen, bei denen die Liganden H_2O -Moleküle sind, beobachtete man den Übergang von einem statischen



Abb. 2.2: Zeitlich variierende Ausrichtungen der gestreckten Oktaederachse beim dynamischen Jahn-Teller-Effekt

in einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt mit Elektronenspinresonanz-Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 50 K ³⁵⁾. In den Alkalihalogenidkristallen findet der Übergang zwischen 100 und 130 K statt. Dieser Übergang äußert sich in der ESR-Spektroskopie darin, daß das ursprünglich unsymmetrische Spektrum bei Erhöhung der Temperatur in ein symmetrisches Spektrum übergeht.

Ob man einen statischen oder einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt beobachtet, hängt entscheidend von der Beobachtungszeit der angewandten Untersuchungsmethode ab. Dasselbe System kann prinzipiell in einem Experiment mit einer kurzen charakteristischen Meßzeit einen statischen Effekt zeigen und in einem Experiment mit einer relativ langen Zeit einen dynamischen Effekt ³⁵⁾.

Neben dem Jahn-Teller-Effekt gibt es auch andere mögliche Ursachen für die Verzerrung eines Koordinationspolyeders, beispielsweise Assoziationserscheinungen. So können assoziierte Leerstellen, die sich in der Nachbarschaft des Zentralions befinden, eine Deformation des Koordinationspolyeders bewirken. Dadurch wird gleichzeitig eine der möglichen Gleichgewichtskonfigurationen der Liganden des Zentralions stabilisiert. Das Vorliegen zusätzlicher Verzerrungsmechanismen ist bei der Analyse der Experimente, die sich mit den Auswirkungen des Jahn-Teller-Effektes befassen, zu berücksichtigen.

Die Koordinationschemie fester Cu^{2+} -Verbindungen, die in hohem Maße von dem Jahn-Teller-Effekt beeinflusst wird, ist mit unterschiedlichen Meßverfahren schon vielfach untersucht worden. Stellvertretend für viele Arbeiten auf diesem Gebiet wird hier auf eine neuere Arbeit von Reinen ³⁶⁾ sowie die darin zitierte Literatur verwiesen.

Die dynamischen Aspekte des Jahn-Teller-Theorems werden in zahlreichen theoretischen Arbeiten eingehend behandelt ^{35,37-39)}. Ausgangspunkt der Diskussion ist eine Kopplung zwischen den Elektronen- und Kernbewegungen, das ist die Kopplung zwischen den Elektronen des paramagnetischen Zentralions und den Gitterschwingungen des Kristalls ("vibronic coupling"). Die Studien dieses gekoppelten Systems basieren auf umfangreichen gruppentheoretischen Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Sie lassen aber darauf schließen, daß die Kopplung

zwischen dem ungepaarten Elektron des Cu^{2+} -Ions und den Gitterschwingungen auch die Kernspin-Gitter-Relaxation beeinflusst. Die dynamischen Eigenschaften des Elektronenspins in Gegenwart des Kristallfeldes sollten in der Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxation zum Ausdruck kommen.

Über Kernresonanz-Untersuchungen an Systemen, die einen Jahn-Teller-Effekt aufweisen, wird nur in wenigen Publikationen berichtet. Dabei handelt es sich beispielsweise um Systeme, bei denen die paramagnetischen Ionen in hohen Konzentrationen vorliegen, wie in CsCuCl_3 ⁴⁰⁾, so daß Austausch-Wechselwirkungen zwischen den Ionen auftreten. Man spricht in diesen Fällen von einem kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Interessant sind aber auch die Auswirkungen des Jahn-Teller-Effektes auf die Kernspin-Gitter-Relaxation der Ionen in einem diamagnetischen Kristall, dem nur geringe Mengen an Cu^{2+} -Ionen zugesetzt wurden. Diese Problemstellung ergab sich bei den Messungen der mit Cu^{2+} dotierten LiCl -Kristalle in der vorliegenden Arbeit. Da aus der Literatur bisher keine vergleichbaren Untersuchungen bekannt sind, stützt sich die Interpretation der Ergebnisse vor allem auf die zum Vergleich herangezogenen Resultate der ESR-Messungen an dem gleichen Material.

2.3 Fehlordnung in LiCl

Ein idealer Kristall mit einer völlig regelmäßigen Anordnung der Atome im Kristallgitter kommt in der Natur nicht vor. Es liegen stets bestimmte Gitterfehler vor, wie beispielsweise Korngrenzen, Versetzungen oder Punktfehler. Nur die Punktfehler können thermodynamisch behandelt werden. Zu den wichtigsten Punktfehlern gehören ⁴¹⁾: Leerstellen (unbesetzte Gitterplätze), Zwischengitterteilchen (zusätzliche Teilchen zwischen den regulären Plätzen des Wirtsgitters) und in das Gitter eingebaute Fremtteilchen. Die Konzentration der Eigenfehlstellen (Leerstellen und Zwischengitterteilchen) ist außer von den Eigenschaften des Kristalls nur von der Temperatur abhängig. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Zahl der Eigenfehlstellen zu. Die Konzentration der zusätzlich in das Gitter

eingebauten Fremtteilchen ist dagegen temperaturunabhängig; sie kann aber das Gleichgewicht der Eigenfehlordnung beeinflussen ⁴²⁾.

Der vorherrschende Fehlordnungstyp der LiCl-Kristalle ist wie bei allen Alkali-halogeniden vom Schottky-Typ ⁴³⁾. Dabei wandern Li⁺- und Cl⁻-Ionen unter Zurücklassung einer entsprechenden Zahl von Leerstellen (V) vom Innern des Kristalls an dessen Oberfläche. Die Bildung der Schottky-Defekte wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben, wobei die Bezeichnungsweise der Defekte nach dem Strukturelement-System von Kröger ⁴⁴⁾ erfolgt:



Gewöhnlich werden die Defekt-Konzentrationen als Stoffmengenanteile x , bezogen auf den gesamten Kristall, ausgedrückt. Aus Gleichung (2.2) ergibt sich für die Stoffmengenanteile der Kationen- und Anionenleerstellen x_+ und x_- ⁴⁵⁾:

$$x_+ x_- = K_s(T) \equiv x_0^2(T) \quad (2.3)$$

$$\text{mit} \quad x_0^2 = \exp(-G_s/kT) \quad (2.4)$$

Mit G_s ist der Anteil der Gibbsschen freien Energie bezeichnet, der zur Bildung eines Paares isolierter Leerstellen (Schottky-Defekte) erforderlich ist, nicht aber durch die Konfigurationsänderung bewirkt wird. k ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Gibbssche freie Energie kann in einen Enthalpie- und einen Entropie-Term für die Bildung eines Schottky-Fehlerpaares zerlegt werden: $G_s = H_s - T \cdot S_s$. Für einen reinen Kristall, der nur Schottky-Defekte als Gitterfehler enthält, folgt aus der Elektroneutralitätsbedingung und Gleichung (2.4):

$$x_+ = x_- = x_0 = \exp(-H_s/2kT) \exp(S_s/2k) \quad (2.5)$$

Gleichung (2.5) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Eigenfehlstellen-Konzentrationen; sie ist nur bei hohen Temperaturen in relativ reinen Kristallen von Bedeutung ⁴⁶⁾. Man nennt diesen Temperaturbereich der Fehlordnung den Eigenfehlordnungsbereich.

In dieser Arbeit wurden reine LiCl-Kristalle mit den zweiwertigen Fremdionen Mg^{2+} , Mn^{2+} und Cu^{2+} dotiert. Die Ionen beeinflussen die Fehlordnung in LiCl vor allem durch ihre zweifach positive Ladung, weil diese von der Ladung der Wirtsgitterionen abweicht. Bei einem substitutionellen Einbau der zweiwertigen Fremdionen Me^{2+} auf Li-Gitterplätzen werden die überschüssigen Ladungen durch Entstehung zusätzlicher Kationenleerstellen kompensiert. Der Einbau einer Verbindung MeX_2 ins LiCl-Gitter kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Im Bereich tiefer Temperaturen, wo $x_{Me} \gg x_0$ und $x_{\pm} \approx x_{Me}$ ist, bestimmt der Anteil der zugesetzten Fremdionen x_{Me} , der unabhängig von der Temperatur ist, die Konzentration der Gitterdefekte (Fremdfehlordnungsbereich).

Die zur Ladungskompensation vorhandenen Kationenleerstellen befinden sich entweder isoliert im Gitter oder in der Nachbarschaft des Fremddions. Wegen der entgegengesetzten effektiven Ladungen des Fremddions und der Kationenleerstelle besteht eine elektrostatische Anziehungskraft, die zur Assoziatbildung zwischen Fremddion und Leerstelle führen kann. Im Assoziat befindet sich die Leerstelle vom Fremddion aus betrachtet auf einem nächsten oder übernächsten Li-Gitterplatz. Abb. 2.3 veranschaulicht den Einbau zweiwertiger Fremdionen in ein LiCl-Gitter. Im folgenden werden nur solche Assoziate betrachtet, die sich aus Fremdionen und Leerstellen auf nächsten Nachbarplätzen zusammensetzen. Für die Bildung der Fremdion-Leerstelle-Assoziate gilt:

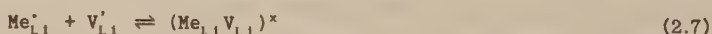




Abb. 2.3: Einbau zweiwertiger Kationen in ein LiCl-Gitter unter gleichzeitiger Bildung von Kationenleerstellen. Fremdionen und Leerstellen können entweder als isolierte Defekte (a) oder als Assoziate (b) vorliegen.

Ein Teil des insgesamt vorhandenen Fremdionengehaltes x_{Me} liegt in Form von Assoziaten vor ($x_{Me v}$), während der restliche Gehalt ($x_{Me} - x_{Me v}$) in Form freier Fremdionen zurückbleibt. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (2.7) führt zu:

$$\frac{x_{Me v}}{x_+ (x_{Me} - x_{Me v})} = K_a(T) = \exp(-\Delta G_a/kT) \quad (2.8)$$

wobei mit $\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$ die Änderung der Gibbsschen freien Energie bei der Bildung eines Fremdion-Leerstelle-Assoziates bezeichnet ist. Wenn man berücksichtigt, daß sich die Entropie aus einem Konfigurations- und einem Vibrationsanteil zusammensetzt ⁴⁴⁾, ergibt sich aus Gleichung (2.8) für die Gleichgewichtskonstante K_a :

$$K_a(T) = z_a \exp(\Delta S_a/k) \exp(-\Delta H_a/kT) \quad (2.9)$$

z_a gibt die Anzahl der äquivalenten Orientierungen des Assoziates an. In einem NaCl-Gitter beträgt $z_a = 12$, wenn nur Fremdionen und Leerstellen auf nächsten Nachbarplätzen an der Assoziatbildung beteiligt sind. Die Entropieänderung ΔS_a enthält nur den Vibrationsanteil der Entropie. Da

bei der Bildung eines Assoziates Energie frei wird, ergibt die Bindungsenthalpie ΔH_a einen negativen Wert ⁴⁷⁾. Zur Erhaltung der Elektroneutralität müssen die Defektkonzentrationen beim Vorliegen von Assoziaten folgende Bedingung erfüllen:

$$x_+ = x_- + (x_{Me} - x_{MeV}) \quad (2.10)$$

Für den Grenzfall starker Assoziation ergibt sich aus den Gleichungen (2.8) und (2.10) mit den Näherungen $x_+ \gg x_-$ und $x_{Me} \gg x_+$ für den Stoffmengenanteil der Kationenleerstellen:

$$x_+ = \sqrt{x_{Me}/K_a} = \sqrt{x_{Me}} \exp(\Delta G_a/2kT) \quad (2.11)$$

Das Ausmaß der Assoziation läßt sich durch den Assoziationsgrad p ausdrücken:

$$p = x_{MeV} / x_{Me} \quad (2.12)$$

Der Assoziationsgrad gibt das Verhältnis von assoziierten zu insgesamt im Gitter vorhandenen Fremdionen an. Für den Anteil der freien Kationenleerstellen erhält man dann $x_+ = (1 - p)x_{Me}$.

Bei großen Fremdionengehalten und niedrigen Temperaturen kann es durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenze zur Ausscheidung der zugesetzten Verbindung kommen, wodurch sich der Anteil freier Defekte im Gitter verringert.

Bei den Diffusionsuntersuchungen der vorliegenden Arbeit spielen Assoziationerscheinungen eine entscheidende Rolle. Sowohl aus den Messungen der Elektronenspinresonanz als auch aus denen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit kann man Informationen über die Assoziation von Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen in LiCl-Kristallen gewinnen.

Das Vorhandensein von Punktfehlern ermöglicht die Ionenwanderung in festen Stoffen. Durch Sprünge zwischen benachbarten Gitterplätzen leisten die Punktfehler einen Beitrag zum Stofftransport. Dieser wird durch die

Frequenz, mit der die Sprünge stattfinden, bestimmt. Die Sprungfrequenz ν , beispielsweise der Kationenleerstellen, läßt eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp(-G_m / kT) \quad (2.13)$$

erwarten ⁴⁸⁾. Mit G_m ist die Gibbssche freie Energie für den Platzwechsel eines Kations mit einer Leerstelle bezeichnet. Die Schwingungsfrequenz ν_0 besitzt die Größenordnung der Debye-Grenzfrequenz von $\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Mit $G_m = H_m - T \cdot S_m$ und Zusammenfassung des temperaturunabhängigen Vorfaktors zu ν_0' ergibt sich aus Gleichung (2.13):

$$\nu = \nu_0' \cdot \exp(-H_m / kT) \quad (2.14)$$

Wenn die experimentell bestimmten Sprungfrequenzen eine durch Gleichung (2.14) beschriebene Temperaturabhängigkeit aufweisen, kann daraus die Schwellenenthalpie H_m ermittelt werden.

3 Eigenschaften und Behandlung des Probenmaterials

Die sorgfältige Behandlung des Probenmaterials ist eine wichtige Voraussetzung zur Erzielung reproduzierbarer Meßergebnisse. Dieses Kapitel beschäftigt sich deshalb mit den Substanzen, die für die Präparation der Proben verwendet wurden. Die gründliche Trocknung der Ausgangsmaterialien sowie der Ablauf der Probenherstellung werden beschrieben. In den letzten beiden Abschnitten wird die analytische Kontrolle des Fremdionengehaltes, insbesondere die Bestimmung der Cu^+ - und Cu^{2+} -Gehalte in den Proben erläutert.

3.1 Substanzeigenschaften

In diesem Abschnitt wird auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Grund- und Dotierungssubstanzen eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind.

a) LiCl

Die Grundsubstanz Lithiumchlorid kristallisiert wie die meisten Alkali-halogenide in der kubischen Kristallform des NaCl-Typs. Dabei handelt es sich um zwei um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ versetzte kubisch-flächenzentrierte Teilgitter aus Lithiumionen und Chloridionen. Für die Größe der Gitterkonstanten bei Raumtemperatur findet man in der Literatur Angaben zwischen 512,954 pm und 514,0 pm ⁴⁹⁻⁵²⁾. Aus der Summe der Ionenradien von Li^+ und Cl^- , die von Shannon ⁵³⁾ mit 76 pm und 181 pm angegeben werden, erhält man ebenfalls eine Gitterkonstante von 514 pm. Die thermische Ausdehnung der Kristalle, die von Trost ⁵⁴⁾ an den Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ experimentell bestimmt wurde, bewirkt eine Zunahme der Gitterkonstanten mit steigender Temperatur. Abbildung 3.1 zeigt die Gitterkonstante von Lithiumchlorid als Funktion der Temperatur. Für Temperaturen unterhalb 227 °C bzw. 500 K liegen für die Gitterkonstante d und für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α_l berechnete Werte von Pautamo ⁵²⁾ vor.

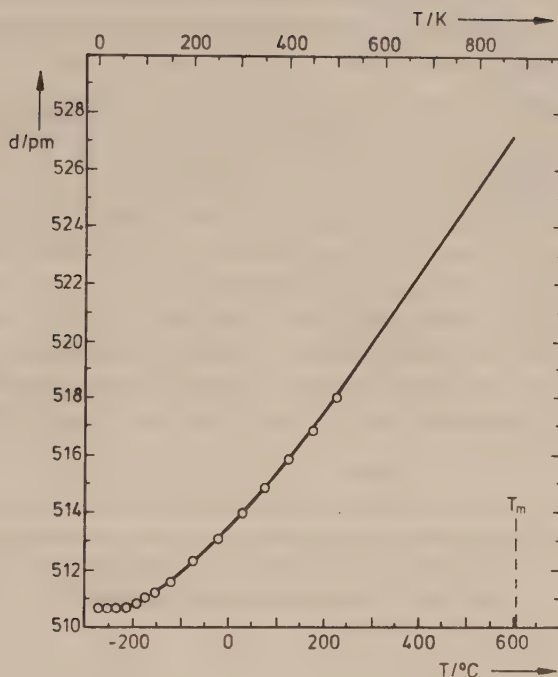


Abb. 3.1: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von LiCl. Die eingezeichneten Punkte bei Temperaturen unterhalb von 227 °C sind berechnete Werte von Pautamo ⁵²⁾.

Oberhalb dieser Temperatur wurden die linearen Ausdehnungskoeffizienten graphisch extrapoliert und daraus die Gitterkonstante für eine gegebene Temperatur T berechnet nach:

$$d(T) = d(T_b) [1 + \alpha_l (T - T_b)] \quad (3.1)$$

Dabei ist $d(T_b)$ der Wert der Gitterkonstanten bei einer Temperatur T_b . Die Extrapolation führte im Temperaturbereich von 227 °C bis 600 °C zu

Ausdehnungskoeffizienten der Größe $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \leq \alpha_l \leq 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Damit ergibt sich bei 600°C für die Gitterkonstante von LiCl $d(600^\circ\text{C}) = (527 \pm 1) \text{ pm}$.

Lithiumchlorid ist eine hygroskopische, weiße Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 605°C ⁵⁵⁻⁵⁷). DTA-Messungen an LiCl, das in dieser Arbeit benutzt wurde, ergaben die gleiche Schmelztemperatur. In Tabelle 3.1 ist der Schmelzpunkt T_m von LiCl den Schmelzpunkten der verwendeten Dotierungssubstanzen gegenübergestellt. Die Tabelle enthält außerdem Angaben über die Radien der jeweiligen Kationen r_+ und den Radius des Chloridions r_- nach Shannon ⁵³). LiCl hat bei 25°C eine Dichte von $2,068 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, es ist gut löslich in Wasser und ebenfalls gut löslich in Ethanol ⁵⁷). Die Dielektrizitätszahl des LiCl-Kristalls beträgt $\epsilon_r = 11,89$ bei einer Temperatur von 27°C und einem Druck von 1 bar ⁵⁹).

Tab. 3.1: Vergleich einiger physikalischer Daten von Lithiumchlorid und den Dotierungssubstanzen. Mit T_m ist die Schmelztemperatur bezeichnet; unter r_+ sind die jeweiligen Kationenradien aufgeführt, und r_- kennzeichnet den Radius des Cl^- -Ions.

Substanz	Farbe ⁵⁷⁾	$T_m/^\circ\text{C}$ ⁵⁷⁾	r_+/pm ⁵³⁾	r_-/pm ⁵³⁾
LiCl	weiß	605	76	181
MgCl ₂	weiß	714	72	
MnCl ₂	rosa	650	83	
CuCl	weiß	430	77	
CuCl ₂	braun,gelb	620	73	

Bei Diffusionsuntersuchungen von Fremdionen in einer Matrixsubstanz ist die Reinheit der Matrix eine wichtige Voraussetzung. Daher werden als Matrixsubstanzen nach Möglichkeit Reinstoffe verwendet. Der maximale Gehalt der Elemente, die als Verunreinigung in der Substanz vorhanden sein können, wird vom Hersteller als "Garantiegrenze für Reinheit" angegeben. Häufig ist dabei die Nachweisgrenze des angewandten Analysen-

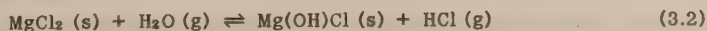
verfahrens erreicht. Die Stoffmengenanteile einiger Elemente in *Lithiumchlorid suprapur* enthält Tabelle 3.2. Es sind die Gehalte derjenigen Elemente aufgeführt, die den größten Anteil der Verunreinigungen ausmachen, und im Vergleich dazu auch die Gehalte der zweiwertigen Kationen, die in dieser Arbeit zur Dotierung eingesetzt wurden. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß der maximale Stoffmengenanteil aller zweiwertigen Fremdkationen in LiCl immerhin 13 ppm betragen kann. Darauf wird in Abschnitt 5.4.1 noch einmal eingegangen.

Tab. 3.2: Garantiegrenzen für Reinheit in *Lithiumchlorid suprapur* nach Angaben des Herstellers (E. Merck, Darmstadt), umgerechnet in Stoffmengenanteile der wichtigsten ein- und zweiwertigen Kationen $x(M^+)$ und $x(M^{2+})$

$x(M^+)$	$x(M^{2+})$
K: $1,1 \cdot 10^{-4}$	Ca: $5,3 \cdot 10^{-6}$
Na: $1,8 \cdot 10^{-5}$	Ba: $3,1 \cdot 10^{-6}$
	Sr: $2,4 \cdot 10^{-6}$
	Mg: $1,7 \cdot 10^{-6}$
	Mn: $7,7 \cdot 10^{-9}$
	Cu: $6,7 \cdot 10^{-9}$

b) $MgCl_2$

Magnesiumchlorid kristallisiert in einem Schichtengitter vom $CdCl_2$ -Typ. Sein Schmelzpunkt liegt bei $714^\circ C$. $MgCl_2$ ist sehr hygroskopisch und gut in Wasser löslich ⁵⁷⁾. Bei Temperaturen zwischen $350^\circ C$ und $505^\circ C$ reagiert $MgCl_2$ mit Wasserdampf gemäß ⁵⁹⁾



Oberhalb $505^\circ C$ bildet sich das Oxid:



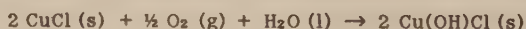
c) MnCl_2

MnCl_2 ist ein stark hygroskopisches Salz ⁶⁰⁾ mit einer Schmelztemperatur von 650°C ⁵⁷⁾. Mn^{II} ist die wichtigste und auch stabilste Oxidationsstufe des Mangans ⁶¹⁾. Das Mn^{2+} -Ion besitzt eine $3d^5$ -Elektronenkonfiguration und ist daher paramagnetisch; es kann sowohl high-spin-Komplexe mit fünf ungepaarten Elektronen als auch low-spin-Komplexe mit nur einem ungepaarten Elektron bilden.

Manganchlorid kristallisiert wie Magnesiumchlorid im CdCl_2 -Gitter, demnach sind die Mn^{2+} -Ionen oktaedrisch von den Cl^- -Ionen umgeben. Typisch für alle oktaedrisch koordinierten Mn^{2+} -Ionen ist ihre blaß rosa Farbe. Die Ursache für die Farbe sind Elektronenübergänge zwischen den im Kristallfeld aufgespaltenen d-Orbitalen. Die d→d-Übergänge liegen im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, so daß die Komplexe farbig erscheinen ⁶²⁾. Da die Elektronenübergänge im Falle des Mn^{2+} -Ions spin-verboden sind, hat die Absorptionsbande im Elektronenspektrum sehr geringe Intensität, und die Farbe erscheint nur schwach.

d) CuCl

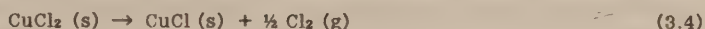
Kupfer(I)-chlorid kommt in zwei festen Phasen vor. Bei Raumtemperatur liegt es in der Zinkblende-Struktur vor (γ -Phase), in der Cu^+ tetraedrisch koordiniert ist; bei 407°C wandelt es sich reversibel in die Hochtemperaturmodifikation vom Wurtzit-Typ um (β -Phase). CuCl ist ein weißes Kristallpulver mit einem Schmelzpunkt von 430°C ⁵⁷⁾. Beim Erwärmen färben sich die Kristalle ab etwa 300°C gelb ⁶³⁾. Während die Verbindung in Wasser nur schwer löslich ist, löst sie sich beispielsweise in konzentrierter Salzsäure und Ethanol. In trockenem Zustand ist CuCl an der Luft beständig, in feuchtem Zustand oxidiert es an der Luft leicht zu dem grünen basischen Chlorid:



Da das einwertige Kupferion eine $3d^{10}$ -Elektronenkonfiguration aufweist, sind Cu^+ -Verbindungen diamagnetisch.

e) CuCl_2

Kupfer(II)-chlorid wird gewöhnlich als braune Masse oder als braungelbes bzw. gelbes Pulver beschrieben ⁶⁴⁾. Es ist sehr hygroskopisch und gut löslich in Wasser und Ethanol. CuCl_2 läßt sich nicht unverändert schmelzen, sondern geht beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung von Cl_2 in CuCl über ^{65,66)}:



Wie aus Tabelle 3.3 hervorgeht, findet man in der Literatur recht unterschiedliche Angaben über die Zersetigungs- und die Schmelztemperatur des CuCl_2 . Bei der Zersetzungstemperatur beträgt der Cl_2 -Druck des bei der Dissoziation von CuCl_2 gemäß Gleichung (3.4) entweichenden Chlors gerade 1 bar. Bemerkenswert ist vor allem der große Unterschied in den Zersetzungstemperaturen nach den JANAF-Tables ²¹⁾ sowie nach Wagman et al. ²⁰⁾. Die Zersetzungstemperaturen leiten sich aus thermodynamischen Daten ab und differieren um beinahe 200 °C. Bei der Bestimmung der Schmelztemperaturen haben die Experimentatoren versucht, die thermische Zersetzung des CuCl_2 dadurch zu unterdrücken, daß die Substanz in Cl_2 - oder Argon-Atmosphäre in abgeschmolzenen Ampullen aufgeheizt wurde. Dennoch ist damit zu rechnen, daß der CuCl -Anteil in der Schmelze beträchtlich ist ⁶⁹⁾ (siehe auch Abschnitt 2.1).

Tab. 3.3: Angaben verschiedener Autoren über die Zersetzungs- und die Schmelztemperatur von CuCl_2

Zersetzungstemperatur / °C		Schmelztemperatur / °C	
JANAF-Tables ²¹⁾	493	Vorobei, Skiba ³⁰⁾	598 ± 2
Tarasenkov et al. ²⁵⁾	≈520	CRC Handbook ⁵⁷⁾	620
Krustinsons ²⁶⁾	533	Fontana et al. ⁶⁷⁾	622
Wagman et al. ²⁰⁾	684	Biltz, Fischer ²³⁾	630 ± 10
		Ruthven, Kenney ⁶⁸⁾	633

CuCl_2 ist eine paramagnetische Verbindung. Das Cu^{2+} -Ion besitzt eine $3d^9$ -Elektronenkonfiguration mit einem ungepaarten Elektron in einem der d-Orbitale. Mit Cu^{2+} -Ionen dotierte Alkalichloridkristalle sind im allgemeinen gelb gefärbt. Die Farbe der Kristalle ist auf Elektronenübergänge von den p-Orbitalen der Cl-Liganden zu den unbesetzten 3d-Orbitalen der Cu^{2+} -Ionen in den oktaedrischen CuCl_6 -Komplexen zurückzuführen. Diese Charge-transfer-Übergänge werden von zahlreichen Autoren anhand von optischen Absorptionsspektren eingehend diskutiert ^{31,70-75}. Die d→d-Übergänge, die beispielsweise für die Farbe des Mn^{2+} -Ions verantwortlich sind, liegen bei dem oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ion nicht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, sondern im nahen Infrarot (800 nm bis 2500 nm) ^{76,77}.

f) Cl_2

Chlor ist ein gelbgrünes, erstickend riechendes, sehr giftiges Gas. Die Schmelztemperatur von Chlor beträgt $-101,03^\circ\text{C}$, die Siedetemperatur $-34,10^\circ\text{C}$ ⁷⁸. Die Angaben für den Dampfdruck von Cl_2 bei Raumtemperatur ($+20^\circ\text{C}$) liegen zwischen 6,7 bar ⁷⁹ und 7,0 bar ⁸⁰.

3.2 Trocknung und Reinigung von LiCl

Als Ausgangsmaterial stand *Lithiumchlorid suprapur* in Form des Monohydrats $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ von der Firma Merck (Darmstadt) zur Verfügung. Vor der Weiterverarbeitung des Lithiumchlorids ist die Abspaltung des Kristallwassers und eine möglichst vollständige Entfernung jeglicher Feuchtigkeitsreste erforderlich. Wenn Wasserreste in dem Alkalihalogenid verbleiben, läuft in der Schmelze eine Hydrolysereaktion ab, bei der Hydroxidionen entstehen ⁸¹. Zwischen den Hydroxidionen in der Schmelze und dem SiO_2 des Quarzgefäßes findet dann ein Austausch von Sauerstoffionen statt ^{82,83}. Aufgrund dieses Sauerstoff-Austausches erfolgt eine Benetzung der Gefäßwand durch die Alkalihalogenidschmelze. Die Folge davon ist, daß der Schmelzkörper beim Erstarren der Schmelze fest an der Gefäßwand haftet und das Quarz undurchsichtig und trübe wird ⁸⁴. Beim wiederholten Aufschmelzen und Abkühlen des Schmelzkörpers kann es

durch thermische Spannungen zum Zerspringen des Quarzgefäßes kommen. Um das Kleben des Schmelzkörpers am Quarzgefäß zu vermeiden, wurde die Substanz an einer Vakuumapparatur ausgiebig getrocknet.

Die bei der Probenpräparation verwendeten Quarzgefäße sind vorher einige Stunden an einer Ausdampfapparatur mit Wasserdampf gereinigt und dann im Vakuum mit einem Propan/Sauerstoff-Brenner ausgeheizt worden. Als Trocknungsgefäße für Lithiumchlorid wurden etwa 20 cm lange Quarzampullen mit einem Durchmesser von 3 cm eingesetzt. Etwa 50 g der gemörserten Ausgangssubstanz wurden in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre in eine Ampulle eingefüllt. Während des Trocknungsprozesses hingen gleichzeitig zwei Ampullen mit Lithiumchlorid an der Vakuumapparatur.

Die Trocknung erstreckte sich über 10 Tage. Bei leicht erhöhter Temperatur ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) fand, wie anhand des Gewichtsverlustes festgestellt werden konnte, die Entfernung des Kristallwassers und die Bildung des wasserfreien LiCl innerhalb des ersten Tages statt. Im weiteren Verlauf wurde die Temperatur schrittweise erhöht, bis schließlich am 9. Tag die Endtemperatur von $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht war. Der Druck betrug bei dieser Temperatur etwa 0,8 mPa. Eine hohe Endtemperatur bei der Trocknung von Lithiumchlorid war erforderlich; denn nach thermogravimetrischen Untersuchungen von Gardner et al. ⁶⁵⁾ werden erst bei einer Temperatur von mindestens $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ letzte Spuren von Wasser aus dem LiCl entfernt. Die Trocknung des Lithiumchlorids führte insgesamt zu einem Gewichtsverlust von 33 % gegenüber einem theoretisch berechneten von 29,8 %.

Die gründliche Trocknung von Lithiumchlorid hatte den Erfolg, daß sich die Schmelzkörper nach dem Aufschmelzen der Substanz lose in den Quarzgefäßen befanden; sie hafteten nicht an der Quarzwand. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß keine nennenswerten Oxid- oder Hydroxidverunreinigungen vorliegen. Zur Entfernung von eventuell vorhandenen anionischen Verunreinigungen kann eine zusätzliche Behandlung mit gasförmigem Cl_2 oder HCl durchgeführt werden. Eine LiCl-Probe, die nach der Trocknung einer Behandlung mit Chlorgas unterzogen wurde, zeigte in ihrem chemischen Verhalten, insbesondere der Wandhaftung, keine Abweichung von dem Material, das nur getrocknet wurde. Auch die

Kernresonanz-Ergebnisse dieser Proben unterschieden sich nicht (siehe Abschnitt 5.4.1).

Da das Lithiumchlorid nach dem Trocknen nicht rein weiß aussah, schloß sich eine zusätzliche Reinigung des Materials an. Im Handschuhkasten wurden etwa 130 g getrocknetes, pulverförmiges Lithiumchlorid in eine 25 cm lange Quarzampulle ($\varnothing$ 3 cm) eingefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und zum Aufschmelzen der Substanz in einen senkrecht stehenden Ofen gehängt. Anschließend konnte die Ampulle mit der LiCl-Schmelze motorisch mit einer Geschwindigkeit von 1,3 cm pro Stunde abgesenkt werden, so daß die Schmelze von unten her in der kälteren Zone des Ofens erstarrte. Der auf diese Weise hergestellte Schmelzkörper, der nur noch 2/3 des ursprünglichen Pulvervolumens einnahm, war durchsichtig und klar, wies aber am oberen Ende einen schwarzen Rand auf. Diese Verunreinigung ist auf Kohlenstoffreste zurückzuführen, welche bei den hohen Temperaturen während des Trocknens durch Pyrolyse organischer Lösungsmittelreste in der Ausgangssubstanz entstehen. Mit Elektronenspinresonanz-Messungen an Proben, die nicht einem derartigen Reinigungsprozeß unterzogen wurden, konnten Kohlenstoffreste eindeutig nachgewiesen werden. Bei der weiteren Verarbeitung des Lithiumchlorids im Handschuhkasten wurde der schwarze Rand des Schmelzkörpers verworfen. Die restliche Substanz wurde zu einem feinen, weißen Pulver gemörsert. Ein Teil des Pulvers verblieb zur Probenherstellung im Handschuhkasten, während der überwiegende Teil des Lithiumchlorids in abgeschmolzenen Quarzampullen aufbewahrt wurde. Eine aufwendigere Reinigung des Lithiumchlorids, wie sie beispielsweise von Hinks und Susman ⁸⁶⁾ beschrieben wird, erwies sich aufgrund der Ergebnisse aus NMR- und ESR-Messungen als unnötig.

3.3 Trocknung der Dotierungssubstanzen

a) MgCl_2

Ausgangsmaterial für die Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid war das Hexahydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zur Analyse) der Firma Merck (Darmstadt). Bei der Entwässerung des Hydrats war zu beachten, daß die

Temperatur nur sehr langsam gesteigert wurde und 200 °C nicht überschritt. Damit sollte eine mögliche Hydrolysereaktion des wasserfreien Magnesiumchlorids mit dem austretenden Wasser vermieden werden, weil dabei gemäß den Gleichungen (3.2) und (3.3) HCl abgespalten und Magnesiumhydroxid bzw. -oxid gebildet wird. Die Entwässerung des Hydrats erfolgte innerhalb von 4 Tagen im Vakuum. Zunächst wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur evakuiert. Während der folgenden 2 Tage wurde die Temperatur langsam bis auf 200 °C erhöht und dort gehalten, bis sich ein konstanter Druck von etwa 1 mPa eingestellt hatte. Danach lag Magnesiumchlorid als weißes Pulver vor.

b) MnCl_2

Eine geeignete Methode zur Darstellung von wasserfreiem Mangandichlorid ist die Entwässerung des Tetrahydrats im Vakuum ⁸⁷⁾. Nach Untersuchungen von Borchardt und Daniels ⁸⁸⁾ mit der Differenzthermoanalyse (DTA) verliert $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sein Hydratwasser im Temperaturbereich von 55 °C bis 210 °C. Das Tetrahydrat zersetzt sich bei $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ in das Dihydrat, dieses bei $(135 \pm 5)^\circ\text{C}$ in das Monohydrat, und bei $(210 \pm 5)^\circ\text{C}$ entsteht das wasserfreie Salz.

Als Ausgangsmaterial für die Dehydratisierung stand rosarot gefärbtes $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (zur Analyse) von Riedel-De Haën (Seelze-Hannover) zur Verfügung. Das Trocknen und Erhitzen von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ geschah analog zu der Entwässerung von Magnesiumchlorid. Nach 24-stündigem Trocknen bei Raumtemperatur wurde die Temperatur innerhalb von 2 Tagen in kleinen Schritten bis auf 240 °C erhöht. Bei 58 °C, 125 °C und ca. 220 °C war jeweils ein leichter Druckanstieg zu beobachten, der auf die Zersetzung des Tetra-, Di- und Monohydrats zurückzuführen ist. Vor dem Beenden des Trocknungsvorgangs nach 4 Tagen wurde die Temperatur für 3 Stunden von 240 °C auf 300 °C erhöht. Dabei blieb der Druck von 0,8 mPa konstant. Das getrocknete wasserfreie MnCl_2 zeichnet sich durch seine rosa Farbe aus.

c) CuCl

Kupfer(I)-chlorid wurde von Domke ⁸⁹⁾ durch eine Fällungsreaktion aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (zur Analyse, Riedel-De Haën) und HCl (suprapur, Merck) in

Gegenwart von gasförmigem SO_2 nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt:



Das ausgefällte Kupfer(I)-chlorid wurde gefriergetrocknet und durch eine Vakuumsublimation in Gegenwart von metallischen Kupferspänen zur Reduktion eventuell vorhandener Cu^{2+} -Ionen gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Kupfer(I)-chlorid war ein weißes Pulver, das ohne weitere Behandlung zur Dotierung eingesetzt wurde.

d) CuCl_2

Wasserfreies Kupfer(II)-chlorid entsteht durch Erhitzen seines Dihydrats im Hochvakuum ^{64,90} im Temperaturbereich zwischen 50 und 60 °C ⁹¹). Blaugrünes $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (zur Analyse, Merck) diente als Ausgangsstoff. Es wurde zunächst bei Raumtemperatur vorgetrocknet; dabei nahm die Substanz eine braune Farbe an. Innerhalb der nächsten 3 Tage wurde die Temperatur langsam auf 120 °C, 190 °C und schließlich auf 250 °C erhöht, wo sie noch weitere 2 Tage gehalten wurde, um jegliche Feuchtigkeit aus der Substanz zu entfernen. Danach hatte das getrocknete, wasserfreie Kupfer(II)-chlorid eine braungelbe Farbe.

3.4 Probenherstellung

Im folgenden soll das allgemeine Vorgehen bei der Herstellung der mit MgCl_2 , MnCl_2 und CuCl dotierten Proben für die Kernresonanz- und Elektronenspinresonanz-Untersuchungen beschrieben werden. Auf die spezielle Problematik der Cu^{2+} -Dotierungen wird in Abschnitt 3.5 eingegangen. Da die verwendeten Substanzen feuchtigkeitsempfindlich sind, geschahen alle Arbeiten mit ihnen in einem Handschuhkasten, der mit Argon (99,998 %) als Schutzgas beschickt war. Der Wasser-Dampfdruck in dem Handschuhkasten betrug etwa 1 Pa.

Mit jeder Dotierungssubstanz wurde eine Serie von Proben hergestellt, bei der der Stoffmengenanteil der Dotierungssubstanz zwischen 40 und

1000 ppm lag. Die Präparation begann mit der Herstellung einer hohen Dotierung, aus der die weiteren Dotierungen durch Verdünnen mit der Grundsatzsubstanz Lithiumchlorid hervorgingen. Um im ersten Schritt einen Stoffmengenanteil von 1 % zu erreichen, wurden ungefähr 100 mg der Dotierungssubstanz mit 4 g Lithiumchlorid in einem einseitig verschlossenen Quarzrohr zusammengegeben. Das Quarzrohr mit dem Substanzgemenge wurde an einer Vakuumapparatur auf einen Druck kleiner als 1 mPa evakuiert. Dann wurde der Verbindungshahn zur Vakuumapparatur geschlossen und die Substanz mit einem Quarzofen auf ca. 700 °C aufgeheizt. Um eine gute Durchmischung zu erzielen, blieb die Substanz für 10 Minuten in der Schmelze. Danach wurde sie durch Kühlung mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Damit sollte eine Entmischung verhindert und eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Dotierungssubstanz im LiCl sichergestellt werden. Da der Schmelzkörper nicht fest am Quarz haftete, ließ er sich im Handschuhkasten mühelos vom Quarzrohr befreien. Die Substanz wurde fein kristallin gemörsernt und stand dann für weitere Verdünnungsschritte zur Verfügung.

Die Präparation aller anderen Dotierungen erfolgte nach dem gleichen Schema. Um den jeweils gewünschten Fremdionengehalt zu erreichen, wurden entsprechende Mengen an zuvor hergestellter Dotierung und reinem LiCl abgewogen und in einem Quarzrohr gemeinsam geschmolzen. Bei diesen Dotierungen waren die erforderlichen Einwaagen größer als bei der 10^{-2} -Dotierung, da das Material ausreichen mußte, um die Probengefäße zu füllen und gegebenenfalls eine weitere Verdünnung anzuschließen.

Da für die Kernresonanz-Messungen zwei Magnete mit unterschiedlichen Probenköpfen zur Verfügung standen (siehe Abschnitt 5.2.1), waren dementsprechend auch verschiedene Typen von Probengefäßen erforderlich⁹²⁾. Für den Eisenmagneten wurde ein längliches Quarzrohr mit einem Durchmesser von 11 mm benutzt, das nach dem Abschmelzen eine Länge von etwa 40 mm hatte. Da die Sendespule im Probenkopf für den Kryomagneten horizontal steht, war das Quarzrohr hier in Form einer Pfeife gewinkelt. Der Fuß des Probenröhrchens, der in die Spule hineinreichte, hatte ebenfalls 11 mm Durchmesser und eine Länge von ca. 16 mm. In den meisten Fällen wurden beide Typen von Probengefäßen mit Substanz

gefüllt. Die Quarzröhrchen für die ESR-Messungen wiesen einen Innendurchmesser von 2 mm auf; die Füllhöhe betrug 20 mm.

Zur Herstellung der Proben wurden die gereinigten Quarzgefäße mit der gemörserten Substanz gefüllt. Während das Material der ESR-Proben pulverförmig blieb, wurden die NMR-Proben an der Vakuumapparatur noch einmal bis zur Schmelze erhitzt, dann abgeschreckt und schließlich mit einem Gasbrenner zu Ampullen abgeschmolzen. In vielen Fällen sprang der polykristalline Schmelzkörper nach dem Erstarren von der Quarzwand ab und konnte durch Schütteln des Probenröhrchens hin und her bewegt werden. Mit Ausnahme der Cu^{2+} -dotierten Proben waren die Schmelzkörper farblos und durchsichtig, die Pulver der ESR-Proben waren weiß. Vor Beginn der Kernresonanz-Messungen wurden die NMR-Proben eine Woche lang bei 500 °C getempert. Damit war eine homogene Verteilung der Fremdionen in der Grundsubstanz sichergestellt.

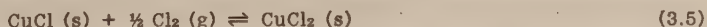
Um die Meßergebnisse der dotierten Substanzen mit denen der reinen Grundsubstanz vergleichen zu können, wurden analog zu den Dotierungen auch Proben aus reinem Lithiumchlorid hergestellt. LiCl wurde im Laufe der Probenpräparation wegen des großen Substanzbedarfs in mehreren Portionen getrocknet und gereinigt. Da das Material aus unterschiedlichen Chargen des Herstellers stammte, wurden von jeder Charge Proben aus reinem Lithiumchlorid hergestellt.

3.5 Herstellung der Dotierungen mit Cu^{2+} -Ionen

Im Vergleich zu den vorher behandelten Dotierungen mit MgCl_2 , MnCl_2 und CuCl ist die Dotierung mit Cu^{2+} -Ionen schwieriger in der Durchführung, da gleichzeitig die Existenz beträchtlicher Mengen an Cu^+ -Ionen verhindert werden soll. Zur Dotierung mit Cu^{2+} wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt, a) die direkte Dotierung mit CuCl_2 und b) die Dotierung mit CuCl und anschließende Oxidation des einwertigen Kupfers zu Cu^{2+} durch Einwirkung von Chlorgas. An dieser Stelle sei bereits erwähnt, daß mit der Methode b) wesentlich höhere Cu^{2+} -Gehalte erzielt werden konnten als mit dem unter a) genannten Verfahren.

Die Dotierung von LiCl mit CuCl_2 unterschied sich von den anderen Dotierungen in folgendem Punkt: Vor dem Aufschmelzen der pulverförmigen Substanz wurden die Quarzgefäße unter Vakuum zu Ampullen abgeschmolzen. Damit sollte das Gasvolumen über der Substanz möglichst klein gehalten und die bei höheren Temperaturen auftretende Zersetzung von CuCl_2 zu CuCl und Cl_2 eingeschränkt werden. Da die NMR-Probenröhrchen nur kleine Substanzmengen zwischen 1,5 g und 2,5 g aufnehmen konnten, war es nicht möglich, die gewünschte Dotierung direkt durch entsprechende Einwaagen von CuCl_2 und LiCl herzustellen. Stattdessen wurde wie auch bei den anderen Dotierungssubstanzen eine Verdünnungsreihe vorgenommen. Im Falle der CuCl_2 -Dotierung hatte dieses Verfahren den Nachteil, daß sich stets beim Aufschmelzen des Substanzgemisches eine bestimmte Menge an CuCl_2 zersetzte. Die Menge an dissoziiertem CuCl_2 läßt sich abschätzen, wenn man nach Kuz'menko und Novikov ²⁸⁾ einen Cl_2 -Druck von 3,62 bar bei einer Temperatur von 560 °C und ein Gasvolumen von 1 cm³ zugrundelegt. Danach zersetzen sich bei dieser Temperatur 14 mg CuCl_2 ; das entspricht bei einer durchschnittlichen Gesamteinwaage von 7 g einem Stoffmengenanteil von 600 ppm CuCl_2 . Nur bei Dotierungen mit einem Stoffmengenanteil größer als 600 ppm ist also mit einem Cu^{2+} -Gehalt in der Probe zu rechnen. Diese Überlegungen konnten sowohl durch Kernresonanz-Messungen als auch durch Analysenergebnisse bestätigt werden. Eine Dotierung mit einem Gesamtkupfergehalt von (1060 ± 60) ppm bestand zu 11 % aus Cu^{2+} und zu 89 % aus Cu^+ . Auf die Proben, die durch direkte Dotierung mit CuCl_2 hergestellt wurden, wird nicht weiter eingegangen, da durch die Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} , wie sie im folgenden beschrieben wird, wesentlich höhere Ausbeuten an Cu^{2+} erzielt werden konnten.

Ein anderes Verfahren zur Dotierung mit Cu^{2+} -Ionen beruht auf der Reaktionsgleichung



Zunächst wurde Lithiumchlorid mit CuCl dotiert, anschließend erfolgte die Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} durch Behandlung mit gasförmigem Chlor.

Die Dotierung mit CuCl geschah so wie in Abschnitt 3.4 beschrieben. Allerdings blieben die NMR-Probengefäße nach dem Aufschmelzen der Substanzen und dem Herstellen der Schmelzkörper für die Cl_2 -Behandlung an der Vakuumapparatur hängen. Die Apparatur war zu diesem Zweck so gebaut worden, daß drei Proben parallel behandelt werden konnten. Auf diese Weise war es möglich, die beiden unterschiedlichen NMR-Probengefäße sowie ein ESR-Röhrchen, die alle drei den gleichen Cu^+ -Gehalt enthielten, unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu chlorieren.

Das Chlorgas (99,8 %, J.T. Baker Chemicals B.V., Deventer, Holland) wurde einer Stahlflasche entnommen und in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Vorratsgefäß aus Quarz kondensiert. Zur Entfernung leichter flüchtiger Bestandteile wurde das Kondensat ca. 30 Minuten evakuiert. Die Einstellung eines bestimmten Cl_2 -Drucks erfolgte über den Dampfdruck von flüssigem Cl_2 ⁷⁹⁾, indem die Vorratsflasche mit einem Kühlbad aus flüssigem Stickstoff und Pentan beispielsweise auf -50°C , einem Cl_2 -Druck von 480 mbar entsprechend, temperiert wurde. Der Cl_2 -Druck war so bemessen, daß er mindestens um einen Faktor 5 größer war als der aus den thermodynamischen Daten der JANAF-Tables ²¹⁾ berechnete Gleichgewichtsdruck bei der jeweiligen Reaktionstemperatur und daß die Stoffmenge an Cl_2 sicher ausreichte, um das in den Proben vorhandene Cu^+ vollständig zu oxidieren.

Für die nach Gleichung (3.5) ablaufende Reaktion waren keine genauen Reaktionsbedingungen aus der Literatur bekannt. Deshalb wurden die Bedingungen in eigenen Versuchen optimiert, bis reproduzierbar Cu^{2+} -Gehalte von etwa 80 % des Gesamtkupfergehaltes in den Proben erzielt wurden. Die Chor-Behandlung geschah dabei unter einem konstanten Cl_2 -Druck von 360 mbar bei einer Temperatur der Proben von $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$. Eine höhere Reaktionstemperatur und eine damit verbundene Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit war nicht sinnvoll, weil der Dissoziationsdruck von CuCl_2 mit zunehmender Temperatur rasch steigt. Als wichtiges Kriterium zur Erzielung hoher Cu^{2+} -Ausbeuten erwies sich hingegen die Dauer der Cl_2 -Behandlung, die durch eine langsame Erniedrigung der Reaktionstemperatur noch verlängert werden konnte. Während der ersten 4 Tage betrug die Temperatur 400°C , danach wurde sie jeweils für die

Dauer eines Tages auf 350, 300 und 200 °C abgesenkt. Nachdem die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden sie unter Cl_2 -Druck zu Ampullen abgeschmolzen.

Ein charakteristisches Kennzeichen aller Proben, die Cu^{2+} -Ionen enthalten, ist die intensive Farbe dieser Proben. Bei Raumtemperatur sind die Proben, deren Cu^{2+} -Gehalt größer ist als der Cu^+ -Gehalt, gelb gefärbt. Je größer der absolute Cu^{2+} -Gehalt der Dotierung ist, desto dunkler gelb werden die Proben. Die Farbe der Schmelzkörper ist dabei stets intensiver als die der entsprechenden pulverisierten Substanz. Eine solche Farbintensivierung mit zunehmendem Cu^{2+} -Gehalt ist aufgrund des Lambert-Beerschen Gesetzes durchaus verständlich; denn danach ist die Extinktion direkt proportional zur Konzentration. Wenn aber der Cu^+ -Gehalt überwiegt, das heißt, wenn mindestens 80 % des Kupfers als Cu^+ -Ionen und weniger als 20 % als Cu^{2+} -Ionen vorliegen, dann zeichnen sich die Schmelzkörper durch eine tief blaue Farbe aus. Bei einer Erhöhung der Temperatur verändert sich die Farbe aller Cu^{2+} -haltigen Proben. So sind sie zum Beispiel bei 400 °C, der Temperatur, bei der die Chlor-Behandlung beginnt, orange bis rot gefärbt.

Allein aufgrund der Farbe der Dotierungen kann also schon auf die Existenz von Cu^{2+} -Ionen geschlossen werden. Dennoch läßt sich über das Verhältnis von Cu^{2+} zu Cu^+ , das in hohem Maße von der Art der Probenpräparation abhängt, keine quantitative Aussage machen. Da die genaue Kenntnis des Cu^{2+} -Gehaltes für die Interpretation der Kernresonanz-Ergebnisse jedoch von großer Bedeutung ist, besteht eine wesentliche Aufgabe darin, den Cu^{2+} - und Cu^+ -Gehalt der untersuchten Proben analytisch zu bestimmen.

3.6 Analyse des Fremdionengehaltes durch AAS

Um die Ergebnisse der NMR- und ESR-Messungen richtig interpretieren zu können, ist die genaue Kenntnis des Fremdionengehaltes in den Proben erforderlich. Deshalb wurden die aus der Einwaage von Dotierungssubstanz und Lithiumchlorid berechneten Stoffmengenanteile durch eine

Analyse des Materials überprüft. Die Dotierungen mit MgCl_2 und MnCl_2 ließen sich problemlos mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) analysieren.

Als weitaus schwieriger stellte sich dagegen die Analyse der Cu^{2+} -haltigen Proben heraus. Zu dem Zweck wurde ein Analysenverfahren entwickelt, mit dem Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen ohne Veränderung ihrer Wertigkeitsstufen quantitativ nachgewiesen werden konnten. Mit dieser Problematik beschäftigt sich der folgende Abschnitt 3.7. Der Gesamtkupfergehalt ließ sich durch AAS-Analyse bestimmen, weil die Wertigkeit eines Elementes keinen Einfluß auf das Absorptionssignal hat.

Im folgenden wird der Analysengang in einigen wesentlichen Punkten kurz erläutert. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf die Arbeiten von Henke ¹⁴⁾ und Bramhoff ⁹³⁾ verwiesen. Zur Analyse wurde entweder das Probenmaterial selbst, wie beispielsweise bei den Cu-Analysen, oder die bei der Probenherstellung übriggebliebene Restsubstanz verwendet. Nachdem die Substanzen im Handschuhkasten gemörsert und abgewogen worden waren, wurden sie in Lösung gebracht. Während die Cu-Proben in alkoholischer Lösung vorlagen (siehe Abschnitt 3.7), lösten sich die mit MgCl_2 und MnCl_2 dotierten Substanzen in bidestilliertem Wasser.

Die Probenaufbereitung geschah nach dem Additionsverfahren ⁹⁴⁾. Dazu wurde die Probenlösung in vier aliquote Anteile von je 700 μl geteilt und mit 100, 200 oder 300 μl einer Eichlösung der Konzentration 0,005 g/l und den entsprechenden Volumina Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1 ml aufgefüllt. Die Analysen wurden an einem Zweistrahl-Atomabsorptionsspektrometer PE 403 der Firma Perkin Elmer mit einer Luft/Acetylen-Flamme unter Anwendung der Injektionsmethode ⁹⁵⁾ durchgeführt.

Die Ergebnisse der Analysen auf Mg, Mn und den Gesamtkupfergehalt sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Sie stimmen gut mit den gemäß der Einwaage erwarteten Stoffmengenanteilen überein. Die Abweichungen zwischen den eingewogenen und gefundenen Fremddionengehalten betragen maximal 15 % des Erwartungswertes, meist jedoch viel weniger. Größere Abweichungen voneinander können folgendermaßen erklärt werden: Wenn die Dotierungssubstanz bei der Herstellung der Dotierungen nicht homogen in der

Tab. 3.4: Durch AAS-Analyse bestimmte Stoffmengengehalte von Mg, Mn und Cu (Gesamtkupfergehalt) in LiCl im Vergleich zu den gemäß der Einwaage erwarteten Stoffmengenanteilen

Probennummer		Stoffmengenanteil	Stoffmengenanteil
Kryo-	Eisen-	laut Einwaage	laut AAS-Analyse
magnet	magnet		
745	732	80 ppm Mg	91 ppm Mg
744	1072	200 ppm Mg	173 ppm Mg
743	-	500 ppm Mg	442 ppm Mg
641	642	1000 ppm Mg	835 ppm Mg
933	927	40 ppm Mn	44 ppm Mn
932	926	80 ppm Mn	87 ppm Mn
931	925	200 ppm Mn	216 ppm Mn
930	924	1000 ppm Mn	1020 ppm Mn
839		40 ppm Cu	46 ppm Cu
	843	40 ppm Cu	41 ppm Cu
838		80 ppm Cu	70 ppm Cu
	844	80 ppm Cu	78 ppm Cu
790		200 ppm Cu	197 ppm Cu
	791	200 ppm Cu	181 ppm Cu
1065	1066	200 ppm Cu	-
956		500 ppm Cu	485 ppm Cu
	954	500 ppm Cu	513 ppm Cu
776		1000 ppm Cu	991 ppm Cu
	777	1000 ppm Cu	986 ppm Cu
955		1000 ppm Cu	999 ppm Cu
	953	1000 ppm Cu	979 ppm Cu

Grundsubstanz verteilt ist, kann der Fremdionengehalt bei einer weiteren Verdünnung sowohl höher als auch niedriger sein als ursprünglich erwartet.

Eine andere Möglichkeit der analytischen Kontrolle bietet bei den paramagnetischen Fremdionen Mn^{2+} und Cu^{2+} die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. Sie erlaubt rasch und ohne großen präparativen Aufwand den qualitativen Nachweis dieser Ionen. Allerdings sind genaue Konzentrationsbestimmungen mit der ESR sehr schwierig ⁹⁶⁾. Dafür eignen sich spektralanalytische Methoden wie die Atomabsorptionsspektroskopie und die Photometrie sehr viel besser. Auf die Untersuchungen mit der ESR-Spektroskopie wird in Kapitel 4 noch ausführlich eingegangen.

3.7 Analytische Bestimmung des Cu^+ - und Cu^{2+} -Gehaltes bei gleichzeitigem Vorliegen beider Ionensorten

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, stellte die Analyse der Cu^{2+} -haltigen Proben ein besonderes Problem dar. Da das Kupfer in den Proben immer in den Wertigkeitsstufen +1 und +2 vorhanden war, reichte eine Bestimmung des Gesamtkupfergehaltes durch die AAS-Analyse nicht aus. Es mußte außerdem der Gehalt zumindest einer der beiden Spezies analysiert werden, um dann aus dem Gesamtkupfergehalt durch Differenzbildung den Gehalt der zweiten Spezies berechnen zu können. Eine wichtige Bedingung bei diesem Analysenverfahren war die Erhaltung der Wertigkeitsstufen +1 und +2, um das Verhältnis von Cu^+ zu Cu^{2+} , wie es in den Proben während der Kernresonanz-Messungen vorgelegen hat, nicht zu verfälschen.

Man findet in der Literatur zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von Kupfer befassen. Für das hier geschilderte Problem wurde die photometrische Bestimmung des Cu^+ -Gehaltes mit dem komplexbildenden Reagenz Neocuproin ausgewählt ^{97,98)}. Neocuproin ist ein Phenanthrolin-Derivat, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, mit der Summenformel $C_{14}H_{12}N_2$, dessen Reaktion mit Cu^+ -Ionen spezifisch ist ^{99,100)}. Das weiße Pulver ist nur sehr schwer in kaltem Wasser löslich, aber gut löslich in Ethanol und Chloroform ¹⁰¹⁾. Es bildet mit Cu^+ -Ionen einen orange gefärbten, wasserunlöslichen Komplex. Dieser Farbkomplex ist mindestens 4 Tage stabil ¹⁰²⁾.

Für die photometrische Bestimmung des Cu^+ -Gehaltes wurde ein Analysenverfahren ausgearbeitet, welches Bramhoff ⁹³⁾ im Rahmen seiner Diplomarbeit hinsichtlich Empfindlichkeit und Selektivität des Neocuproin- Cu^+ -Komplexes gründlich überprüft hat. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß die Kupferbestimmung durch die Anwesenheit anderer Elemente wie zum Beispiel denen der Matrixsubstanzen LiCl , NaCl , KCl und RbCl oder den Cu^{2+} -Ionen in der Probe nicht gestört wird. Das Absorptionsmaximum des Neocuproin- Cu^+ -Komplexes in Ethanol liegt bei einer Wellenlänge von 442 nm. Der dekadische Extinktionskoeffizient des Komplexes beträgt bei dieser Wellenlänge nach Bramhoff ⁹³⁾ $\epsilon = (7830 \pm 100) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Zur Durchführung der Analysen wurde eine 0,1 %ige Neocuproin-Lösung hergestellt, indem Neocuproin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ zur Analyse (Merck), in absolutem Ethanol (zur Analyse, J.T. Baker Chemicals B.V., Deventer, Holland) gelöst wurde. Die zuvor im Handschuhkasten pulverisierten Proben wurden mit einem Überschuß der Neocuproin-Lösung versetzt und durch Auffüllen mit absolutem Ethanol vollständig in Lösung gebracht. Jeweils ein kleiner Teil dieser orange oder gelb gefärbten Lösungen wurde für die Bestimmung des Gesamtkupfergehaltes durch eine AAS-Analyse mit bidestilliertem Wasser weiter verdünnt. Die restliche Lösung konnte zur photometrischen Cu^+ -Bestimmung verwendet werden. Als Referenzlösung diente eine Lösung, die Neocuproin und Ethanol in der gleichen Zusammensetzung enthielt wie die Probenlösung.

Für die Messungen stand ein Zweistrahl-Photometer, Modell DB-T, der Firma Beckman zur Verfügung. Die Küvetten aus optischem Spezialglas hatten eine Schichtdicke d von 1 cm. Mit Hilfe des Lambert-Beer-Bouguerschen Gesetzes ¹⁰³⁾

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

läßt sich aus der gemessenen Extinktion E bei bekanntem Extinktionskoeffizienten ϵ die Konzentration c der Cu^+ -Ionen in der Lösung berechnen.

Nachdem aus den AAS-Analysen auch der Gesamtkupfergehalt der Proben bekannt war, ließ sich durch Subtraktion des Cu^+ -Gehaltes schließlich der Cu^{2+} -Gehalt ermitteln. Tabelle 3.5 enthält die Analysenergebnisse der Cu^{2+} -haltigen Kernresonanzproben, die durch Oxidation von Cu^+ mit Chlor hergestellt wurden. Die ESR-Proben wurden aufgrund der geringen Substanzmenge nicht analysiert. Da die Proben aber parallel zu den NMR-Proben hergestellt wurden, können die Cu^+ - und Cu^{2+} -Gehalte anhand von Tabelle 3.5 leicht abgeschätzt werden.

Tab. 3.5: Analysenergebnisse der NMR-Proben aus $\text{LiCl} + \text{CuCl} + \text{Cl}_2$. Der Stoffmengenanteil an Gesamtkupfer $x(\text{Cu}_{\text{ges}})$ wurde durch AAS-Analyse, der Stoffmengenanteil der Cu^+ -Ionen $x(\text{Cu}^+)$ durch Photometrie bestimmt. Aus der Differenz dieser beiden Gehalte ergibt sich der Stoffmengenanteil der Cu^{2+} -Ionen $x(\text{Cu}^{2+})$. Der prozentuale Anteil der Cu^{2+} -Ionen am Gesamtkupfergehalt ist in der letzten Spalte angegeben.

Probennummer		$x(\text{Cu}_{\text{ges}})$ ppm	$x(\text{Cu}^+)$ ppm	$x(\text{Cu}^{2+})$ ppm	$\frac{x(\text{Cu}^{2+})}{x(\text{Cu}_{\text{ges}})}$
Kryo- magnet	Eisen- magnet				
839		46 ± 3	25 ± 1	21 ± 3	46 %
	843	41 ± 3	11 ± 1	30 ± 3	73 %
838		70 ± 6	18 ± 1	52 ± 6	74 %
	844	78 ± 5	16 ± 1	62 ± 5	79 %
790		197 ± 11	39 ± 2	158 ± 11	80 %
	791	181 ± 12	57 ± 3	124 ± 12	69 %
776		991 ± 50	811 ± 41	180 ± 65	18 %
	777	986 ± 50	900 ± 45	86 ± 67	9 %
1065	1066	200 ± 10	40 ± 2	160 ± 10	80 %
956		485 ± 24	106 ± 5	379 ± 25	78 %
	954	513 ± 26	85 ± 4	428 ± 26	83 %
955		999 ± 50	184 ± 9	815 ± 51	82 %
	953	979 ± 49	172 ± 9	807 ± 50	82 %

Während der Cu^{2+} -Gehalt der meisten Proben 70 bis 80 % des Gesamtkupfergehaltes beträgt, fallen die Proben 776 und 777 durch einen relativ geringen Cu^{2+} -Anteil auf. Diese Proben waren die ersten, die nach Dotierung mit CuCl einer Chlor-Behandlung unterzogen wurden. Die Chlor-Behandlung erfolgte 20 Stunden lang bei einer Temperatur von nur 200 °C. Hier sieht man deutlich, daß diese Reaktionsbedingungen bei weitem nicht ausreichen, um das Cu^+ durch Cl_2 zu oxidieren. Alle anderen Proben wurden daraufhin bei 400 °C mit Chlor behandelt. Für die Proben 953...1065 (siehe Tabelle 3.5) betrug die Temperzeit, wie in Abschnitt 3.5 ausführlich beschrieben wurde, insgesamt 7 Tage. Unter diesen Bedingungen konnten reproduzierbar Cu^{2+} -Gehalte von etwa 80 % des Gesamtkupfergehaltes erzielt werden. Da von den Proben 1065 und 1066 keine Analysenergebnisse vorliegen, wurden die Cu^+ - und Cu^{2+} -Gehalte unter der Annahme eines 80 %igen Cu^{2+} -Anteils geschätzt.

Wie man an der Zusammensetzung der Proben 776 und 777 in Tabelle 3.5 sieht, ist die Angabe des Cu^{2+} -Stoffmengenanteils bei kleinem Cu^{2+} -Gehalt gegenüber einem großen Cu^+ -Gehalt relativ unsicher. Der große Fehler ist dadurch zu erklären, daß der Cu^{2+} -Gehalt aus der Differenz von zwei viel größeren Absolutwerten ermittelt wird. Bei den Stoffmengenanteilen, die durch AAS-Analyse oder Photometrie bestimmt wurden, beträgt der Fehler 5...8 % des Absolutwertes. Wenn der Cu^{2+} -Anteil in der Probe überwiegt, ist die Angabe des Cu^{2+} -Stoffmengenanteils demzufolge mit einem Fehler ≤ 12 % möglich.

4 Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) ist eine empfindliche Meßmethode zur Untersuchung paramagnetischer Stoffe. Sie wurde in dieser Arbeit einerseits zum Nachweis der Ionen Cu^{2+} und Mn^{2+} benutzt. Andererseits lieferten die in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführten Messungen Informationen über das Vorliegen von Fremdion-Leerstelle-Assoziaten. In Abschnitt 4.1 werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen vorgestellt. Nach einer kurzen Beschreibung des Experimentes in Abschnitt 4.2 werden die Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Spektren in den Abschnitten 4.3 und 4.4 diskutiert.

4.1 Theoretische Grundlagen

Elektronenspinresonanz läßt sich beobachten, wenn man paramagnetische Stoffe in ein Magnetfeld bringt. Diese Stoffe zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Atome oder Moleküle ungepaarte Elektronen und demzufolge permanente magnetische Dipolmomente besitzen. In einem Magnetfeld können die ungepaarten Elektronen verschiedene Energiezustände einnehmen. Wenn eine elektromagnetische Strahlung geeigneter Frequenz auf das System einwirkt, so können durch Absorption Übergänge aus einem energieärmeren in einen energiereicheren Zustand erfolgen. Eine Gruppe gut untersuchter Beispiele bilden die Ionen der Übergangsmetalle, bei denen sich die ungepaarten Elektronen in nur teilweise aufgefüllten Schalen befinden ¹⁰⁴⁾. Zu dieser Gruppe paramagnetischer Ionen gehören auch das Cu^{2+} - und das Mn^{2+} -Ion. Abschnitt 4.1.1 befaßt sich zunächst mit der Elektronenkonfiguration dieser beiden Ionen in einem oktaedrischen Ligandenfeld. In den dann folgenden Abschnitten wird auf die Theorie der Elektronenspinresonanz soweit eingegangen, wie es zum Verständnis der aufgenommenen Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Spektren notwendig ist. Für eine Vertiefung der theoretischen Grundlagen sei auf weiterführende Literatur ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾ verwiesen.

4.1.1 Elektronenkonfiguration von Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen

Beim Einbau von Cu^{2+} - oder Mn^{2+} -Ionen auf reguläre Gitterplätze in einem LiCl -Kristall sind die Kationen oktaedrisch von den Cl^- -Ionen umgeben. Der Einfluß des Ligandenfeldes auf das zweiwertige Zentralion soll zuerst am Beispiel des Cu^{2+} -Ions und dann für das Mn^{2+} -Ion erläutert werden.

Das Cu^{2+} -Ion besitzt eine $[\text{Ar}]3d^9$ -Elektronenkonfiguration. Mit einer Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl $L = 2$ und einer Gesamtspin-Quantenzahl $S = 1/2$ ergibt sich das Termsymbol $^2D_{5/2}$ für das freie Cu^{2+} -Ion. Wenn das Ion in ein oktaedrisches Ligandenfeld gebracht wird, spaltet der 2D -Term in einen 2E_g -Grundzustand und einen angeregten $^2T_{2g}$ -Zustand auf. Der Grundzustand geht aus der Konfiguration $(t_{2g})^6(e_g)^3$ und der einzige angeregte Zustand aus der Konfiguration $(t_{2g})^5(e_g)^4$ hervor¹⁰⁸⁾. Da es zwei Möglichkeiten gibt, die beiden e_g -Orbitale mit drei Elektronen zu besetzen, ist der 2E_g -Zustand zweifach entartet.

Die Stereochemie der Cu^{2+} -Verbindungen ist insofern ungewöhnlich, als es eine reguläre oktaedrische Umgebung des Cu^{2+} -Ions nur sehr selten oder gar nicht gibt¹⁰⁹⁾. Diese Beobachtungen lassen sich mit dem Jahn-Teller-Theorem erklären, wonach jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil ist und sich auf irgendeine Art zu verzerren sucht, die seine Symmetrie erniedrigt und den entarteten Zustand aufspaltet⁶¹⁾. Der zweifach entartete 2E_g -Term unterliegt demnach einer Jahn-Teller-Stabilisierung. Bei den meisten oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Systemen findet man eine tetragonale Verzerrung, die zu einem längs einer Achse gestreckten Oktaeder führt³³⁾. Zur Demonstration des Jahn-Teller-Effekts zeigt Abb. 4.1 schematisch die Aufspaltung der t_{2g} - und e_g -Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Der Ligandenfeldparameter $10Dq$ gibt die Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und den e_g -Orbitalen an. Die bei einer Verzerrung auftretende Aufspaltung der e_g -Orbitale wird δ_1 , die der t_{2g} -Orbitale wird δ_2 genannt. Die verschiedenen Aufspaltungen sind in Abb. 4.1 nicht maßstäblich gezeichnet; δ_1 und δ_2 sind viel kleiner als $10Dq$. Wie man in der Abbildung erkennt, resultiert für die Elektronen in den

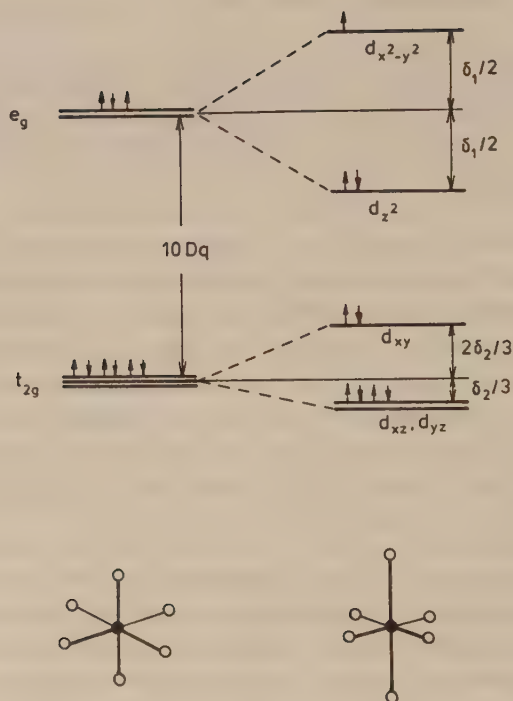


Abb. 4.1: Schematische Wiedergabe der Jahn-Teller-Aufspaltung für ein Cu^{2+} -Ion (d^9) in oktaedrischer Umgebung bei Verlängerung einer Oktaederachse

t_{2g} -Orbitalen insgesamt keine Energieänderung, da die Energien der Absenkungen und Anhebungen einander aufheben. Bei den Elektronen in den e_g -Orbitalen ergibt sich dagegen eine Stabilisierung um $\delta_1/2$, da die Energie von einem Elektron um $\delta_1/2$ angehoben und die Energie von zwei Elektronen um jeweils $\delta_1/2$ abgesenkt wird. Diese Stabilisierung ist die Ursache der Verzerrung.

Das Mn^{2+} -Ion besitzt eine $[\text{Ar}]3d^5$ -Elektronenkonfiguration. Bei dieser Konfiguration gibt es zwei Möglichkeiten, die Energieniveaus zu besetzen. Wenn das kubische Ligandenfeld so stark ist, daß es die Kopplung

zwischen den d-Elektronen verhindert, ergibt sich eine $(t_{2g})^5$ -Konfiguration mit nur einem ungepaarten Elektron (${}^2T_{2g}$ -Grundterm). Im Falle eines schwachen oder mittleren Ligandenfeldes mit oktaedrischer Koordination koppeln die fünf d-Elektronen zu dem Gesamtspin $S = 5/2$. Aus der Konfiguration $(t_{2g})^3(e_g)^2$ mit fünf ungepaarten Elektronen resultiert der elektronische Grundzustand ${}^6S_{5/2}$. Diesem Zustand entspricht der nicht-entartete ${}^6A_{1g}$ -Grundterm. Für die Konfiguration $(t_{2g})^3(e_g)^2$, die in der Praxis viel häufiger beobachtet wird als die $(t_{2g})^5$ -Konfiguration ¹⁰⁴, ist keine Verzerrung des Koordinationsoktaeders zu erwarten.

4.1.2 Zeeman-Aufspaltung

In einem äußeren statischen Magnetfeld gibt es diskrete Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins zur Richtung des Magnetfeldes, die durch magnetische Quantenzahlen charakterisiert werden. Da der Elektronenspin mit einem magnetischen Moment gekoppelt ist und ein magnetischer Dipol in einem Magnetfeld eine potentielle Energie besitzt, gibt es entsprechend den Quantenzahlen unterschiedliche Energiezustände des Elektronenspins (Zeeman-Effekt). Wenn nun das System einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt wird, so können Übergänge zwischen diesen Energieniveaus stattfinden. Wird die unterschiedliche Energie der Zustände nur durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente des Elektrons mit dem Magnetfeld hervorgerufen, so hängt die erforderliche Frequenz ν der Strahlung folgendermaßen von der Größe des äußeren Magnetfeldes H ab:

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B H \quad (4.1)$$

mit h : Planck-Konstante
 g : g -Faktor (Landé-Faktor)
 μ_B : Bohrsches Magneton ($9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$)

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß in der Literatur der ESR-Spektroskopie die magnetische Induktion B (Einheit: Tesla) meist als magnetische Feldstärke H bezeichnet und in der nicht mehr zulässigen

Einheit Gauß angegeben wird. Wegen der Proportionalität $B = \mu_0 H$, wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante ist, kann ein magnetisches Feld sowohl durch B als auch durch H beschrieben werden, sofern die richtigen Einheiten berücksichtigt werden. Um einen besseren Vergleich der hier dargestellten Ergebnisse mit den in der Literatur veröffentlichten Daten zu gewährleisten, wird in diesem Kapitel noch die CGS-Einheit Gauß anstelle der SI-Einheit Tesla benutzt.

Quantenmechanisch können die Energiezustände eines paramagnetischen Ions in einem äußeren Magnetfeld als die Energie-Eigenwerte des Hamilton-Operators aufgefaßt werden. Der Formalismus des Spin-Hamilton-Operators $\mathcal{H}$ erlaubt es, die Wechselwirkungsenergie eines paramagnetischen Ions in einem konstanten Magnetfeld zu beschreiben und das Spektrum der Elektronenspinresonanz mit einer kleinen Anzahl von Parametern zu charakterisieren. Abragam und Pryce¹¹⁰⁾ geben den "totalen" Spin-Hamilton-Operator als Summe verschiedener Wechselwirkungen an. Sie gehen vom Zustand eines freien Ions aus und vernachlässigen zunächst alle spinabhängigen Energieterme. Dann werden sukzessive die Terme hinzugefügt, die sich aus einer Störungsrechnung ergeben und einen Beitrag leisten: die elektrostatische Energie des Kristallfeldes, Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkungen, die Kopplung mit dem äußeren Magnetfeld und die Wechselwirkung mit dem Kernspin. Die folgenden Ausführungen beschränken sich bei der Interpretation der ESR-Spektren auf die Beiträge, die den Zeeman-Term, die Feinstruktur- und die Hyperfeinstrukturaufspaltung bedingen.

Die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin S und dem äußeren Magnetfeld H wird durch den Zeeman-Term wiedergegeben:

$$\mathcal{H} = \mu_B H \cdot g \cdot S \quad (4.2)$$

Mit S ist der Spinoperator mit den Komponenten S_x , S_y und S_z bezeichnet. Die Größe g symbolisiert einen Tensor, der auf den Vektor H angewendet wird. Durch Anwendung des Hamilton-Operators auf die Wellenfunktion der Spin-Zustände ergeben sich die Energie-Eigenwerte zu

$$E = g \mu_B H M_S \quad (4.3)$$

mit M_S : magnetische Spinquantenzahl, $M_S = -S, \dots, +S$

Im allgemeinen ist die Zeeman-Wechselwirkung von der Richtung des magnetischen Feldes bezüglich der Symmetrieachsen des kristallelektrischen Feldes, die als x -, y - und z -Achse bezeichnet werden, abhängig. Wenn mit Θ_x , Θ_y und Θ_z die Winkel zwischen den jeweiligen Symmetrieachsen des Kristallfeldes und der Richtung des äußeren Magnetfeldes bezeichnet werden, dann läßt sich die magnetische Feldstärke durch den Vektor $H = (\cos \Theta_x, \cos \Theta_y, \cos \Theta_z)H$ angeben, wobei H der Betrag der Magnetfeldstärke ist. Diese Orientierungsabhängigkeit zwischen dem Kristallfeld und der Magnetfeldrichtung wird durch den anisotropen g -Faktor beschrieben. Der g -Faktor ist ein symmetrischer Tensor, der sich in die Diagonalform überführen und durch die Komponenten g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} oder in abgekürzter Schreibweise g_x , g_y , g_z , in den drei Hauptachsenrichtungen darstellen läßt:

$$g = \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Da die Energie in Gleichung (4.3) ein Skalar ist, muß auch die rechte Seite der Gleichung eine skalare Größe sein. Deshalb wird der Betrag des Vektors $H \cdot g$ gebildet:

$$|H \cdot g| = H \cdot g = H (g_x^2 \cos^2 \Theta_x + g_y^2 \cos^2 \Theta_y + g_z^2 \cos^2 \Theta_z)^{1/2} \quad (4.5)$$

Aus Gleichung (4.5) ergibt sich nun folgender skalarer Ausdruck für den anisotropen g -Faktor:

$$g = (g_x^2 \cos^2 \Theta_x + g_y^2 \cos^2 \Theta_y + g_z^2 \cos^2 \Theta_z)^{1/2} \quad (4.6)$$

Für die Richtungskosinusse $\cos \Theta_x$, $\cos \Theta_y$ und $\cos \Theta_z$ findet man häufig die abgekürzte Schreibweise l , m und n ¹⁰⁵⁾.

Wenn das Kristallfeld axialsymmetrisch ist, sind zwei Hauptachsen identisch; sie werden durch $g_{\perp}$ charakterisiert. Es ist nur ein Richtungskosinus erforderlich, $\cos \theta$, wobei θ der Winkel zwischen der Symmetrieachse des Kristallfeldes und der Magnetfeldrichtung ist. Die dritte Hauptachse wird durch $g_{\parallel}$ charakterisiert. Durch eine Koordinatentransformation ergibt sich dann aus Gleichung (4.6) folgender Ausdruck für den g -Faktor:

$$g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (4.7)$$

Wenn man die Symmetrieachse des Kristallfeldes, die die höchste Zähligkeit aufweist, mit z bezeichnet, dann gilt für die Komponenten des g -Faktors

$$\begin{aligned} g_z &= g_{\parallel} \\ g_x &= g_y = g_{\perp} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Bei kubischer Symmetrie des Kristallfeldes sind die einzelnen Komponenten identisch, so daß der g -Faktor isotrop wird: $g_x = g_y = g_z = g$.

Wie bereits erwähnt wurde, können durch Absorption elektromagnetischer Strahlung Elektronenübergänge induziert werden. Solche Übergänge sind nur zwischen benachbarten Zeeman-Termen erlaubt. Die Auswahlregel für erlaubte Übergänge lautet daher

$$\Delta M_S = \pm 1 \quad (4.9)$$

In der ESR-Spektroskopie wird in der Regel die Frequenz ν konstant gehalten und die Magnetfeldstärke H variiert. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn die Magnetfeldstärke einen Wert erreicht, bei dem die Energiedifferenz zwischen den Zuständen des Spinsystems gerade gleich $h\nu$ ist. Durch Umformung der Gleichung (4.1) erhält man für die Resonanzfeldstärke:

$$H = \frac{h\nu}{g \mu_B} \quad (4.10)$$

Bei nicht-kubischer Kristallfeldsymmetrie ist die Größe g durch einen der beiden Ausdrücke in Gleichung (4.6) oder (4.7) zu ersetzen. Abb. 4.2 zeigt schematisch die Zeeman-Aufspaltung für die Beispiele $S = 1/2$ (Cu^{2+}) und $S = 5/2$ (Mn^{2+}). Im Fall $S = 5/2$ werden die Energieniveaus äquidistant aufgespalten. Dadurch finden alle Übergänge bei gleichem Feld H statt, so daß das Absorptionsspektrum wie im Fall $S = 1/2$ nur eine einzige Linie aufweist.

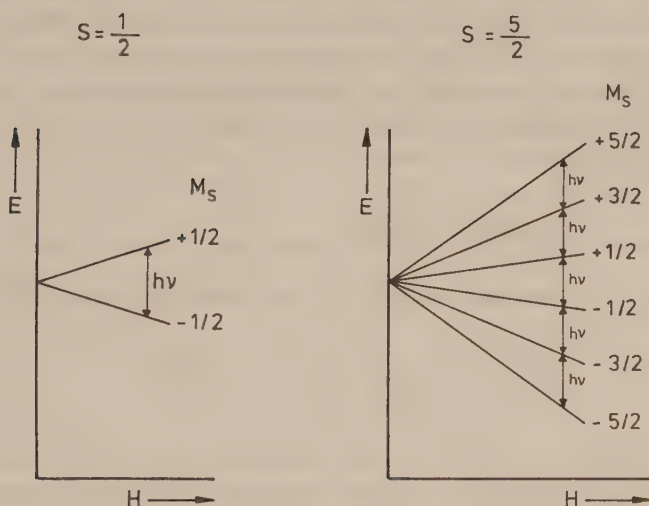


Abb. 4.2: Aufspaltung der Energieniveaus in einem Magnetfeld für ein Ion mit $S = 1/2$ (Cu^{2+}) und ein Ion mit $S = 5/2$ (Mn^{2+})

4.1.3 Feinstruktur

Die Zeeman-Wechselwirkung ist zwar der wesentliche Teil des Spin-Hamilton-Operators für eine paramagnetische Substanz und Voraussetzung für das Auftreten einer Linie in einem ESR-Spektrum. Jedoch weist das beobachtete Spektrum häufig eine Struktur auf, die als Fein- oder

Hyperfeinstruktur klassifiziert wird, und erst diese liefert die für die Interpretation des Spektrums notwendigen Informationen.

Die Feinstrukturaufspaltung beruht auf den zusätzlichen Magnetfeldern, die die Elektronen infolge ihrer Bahnbewegung selbst erzeugen. Sie ist nur bei den Ionen zu beobachten, deren Elektronenspin $S > 1/2$ ist. Demnach ist zwar für das Mn^{2+} -Ion, nicht aber für das Cu^{2+} -Ion eine Feinstrukturaufspaltung zu erwarten. Da man in Experimenten an Ionenkristallen stets einen isotropen g -Faktor für das Mn^{2+} -Ion gefunden hat^{19,107)}, wird im folgenden ein isotroper g -Faktor vorausgesetzt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt bei paramagnetischen Zentren mit einem Elektronenspin $S > 1/2$ zu einer indirekten Kopplung der Spins untereinander, wodurch ein Störeffekt zweiter Ordnung wirksam wird. Die Energie dieser Wechselwirkung liefert einen weiteren Beitrag zu dem Spin-Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \mu_B H \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S \quad (4.11)$$

Der zweite Term läßt sich auch in der bekannteren Form schreiben:

$$S \cdot D \cdot S = D \left[S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (4.12)$$

S ist wie in Gleichung (4.2) der Spinoperator, ein Vektoroperator mit den Komponenten S_x , S_y und S_z . Die Größe D symbolisiert einen Tensor zweiter Stufe. Dieser enthält in der Diagonalform nur zwei unabhängige Parameter, die mit D und E bezeichnet werden. D nennt man die Feinstrukturaufspaltungskonstante. Das Skalarprodukt der Vektoren $S \cdot D \cdot S$ auf der linken Seite der Gleichung ergibt eine skalare Größe auf der rechten Seite der Gleichung.

Eine Aufspaltung der Zeeman-Linie durch diese Wechselwirkung tritt jedoch nur dann auf, wenn die Kristallfeldsymmetrie zumindest geringfügig von der kubischen Symmetrie abweicht. Eine Leerstelle, die sich in der Nachbarschaft des paramagnetischen Ions befindet, verursacht beispielsweise eine Störung der kubischen Symmetrie. Wenn eine Assoziation zwischen dem paramagnetischen Ion und der Leerstelle auf übernächsten

Nachbarplätzen besteht, ist das Kristallfeld axialsymmetrisch. Bei axialer Kristallfeldsymmetrie ist der Parameter $E=0$ und der Ausdruck $E(S_x^2 - S_y^2)$ entfällt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für die Energie

$$E = g\mu_B H M_S + \frac{1}{6} D (3\cos^2 \theta - 1) [3M_S^2 - S(S+1)] \quad (4.13)$$

Mit θ ist der Winkel zwischen der Symmetrieachse des Kristallfeldes und der Magnetfeldrichtung bezeichnet. Der zusätzliche Energieterm bewirkt eine Verschiebung der bislang äquidistanten Energieniveaus. Daher kommt es für $S > 1/2$ zu einer Aufspaltung des Spektrums in insgesamt $2S$ Linien. Wenn der Elektronenspin $S = 1/2$ ist (Dublett-Zustand) und M_S die Werte $+1/2$ und $-1/2$ annimmt, dann entfällt der zusätzliche Energiebeitrag, wie man aus Gleichung (4.13) leicht erschen kann. Demnach ist für das Cu^{2+} -Ion mit $S = 1/2$ keine Feinstrukturaufspaltung zu erwarten.

Für $S \geq 1$ ergibt sich die Energiedifferenz für einen Übergang zwischen $M_S - 1$ und M_S zu

$$\begin{aligned} h\nu &= \Delta E = E(M_S) - E(M_S - 1) \\ &= g\mu_B H + \frac{1}{2} D (3\cos^2 \theta - 1) (2M_S - 1) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Diese Gleichung läßt erkennen, daß auch ohne Anlegen eines Magnetfeldes für Ionen mit $S > 1/2$ eine Aufspaltung der Energieniveaus stattfinden kann. Ionen, die mehr als ein ungepaartes Elektron besitzen, zeigen stets eine solche Nullfeldaufspaltung¹¹¹⁾. Dabei bleibt aber nach dem Kramerschen Theorem zumindest eine zweifache Spinentartung erhalten^{105, 112)}, nämlich die der Niveaus $+M_S$ und $-M_S$ bei halbzahligem Spin S . Im Falle des Mn^{2+} -Ions mit $S = 5/2$ kann M_S die Werte $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ und $\pm 1/2$ annehmen. Solange kein Magnetfeld angelegt ist, spalten die Energieniveaus in drei Dubletts im Abstand $2D$ und $1D$ voneinander auf.

Das Anlegen eines Magnetfeldes bewirkt die Aufhebung der Spinentartung und ermöglicht somit die Elektronenspinresonanz. Die Energiedifferenzen

für die erlaubten Übergänge zwischen den sechs Niveaus im Magnetfeld für ein Ion mit $S = 5/2$ können nach Gleichung (4.14) berechnet werden:

$$M_S = +\frac{5}{2} \leftrightarrow M_S = +\frac{3}{2} : \quad h\nu = g\mu_B H + 2D(3\cos^2\theta - 1) \quad (4.15a)$$

$$M_S = +\frac{3}{2} \leftrightarrow M_S = +\frac{1}{2} : \quad h\nu = g\mu_B H + D(3\cos^2\theta - 1) \quad (4.15b)$$

$$M_S = +\frac{1}{2} \leftrightarrow M_S = -\frac{1}{2} : \quad h\nu = g\mu_B H \quad (4.15c)$$

$$M_S = -\frac{1}{2} \leftrightarrow M_S = -\frac{3}{2} : \quad h\nu = g\mu_B H - D(3\cos^2\theta - 1) \quad (4.15d)$$

$$M_S = -\frac{3}{2} \leftrightarrow M_S = -\frac{5}{2} : \quad h\nu = g\mu_B H - 2D(3\cos^2\theta - 1) \quad (4.15e)$$

Das Feinstrukturspektrum für das Mn^{2+} -Ion läßt demnach fünf Linien mit gleichen Abständen voneinander erwarten. Die relativen Intensitäten der Linien sind unterschiedlich, sie verhalten sich wie 5:8:9:8:5. Außer den Niveaus für den Zentralübergang zeigen alle Energieniveaus eine Verschiebung gegenüber der reinen Zeeman-Aufspaltung, die proportional zu dem Faktor $D(3\cos^2\theta - 1)$ ist. Die Energie für den Zentralübergang $M_S = +1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ bleibt unverändert. Sie enthält keinen winkelabhängigen Term. Abb. 4.3 zeigt schematisch die Aufspaltung der Energieniveaus ohne und mit einem angelegten Magnetfeld für ein Ion mit Elektronenspin $S = 5/2$ und Kernspin $I = 5/2$. Die zu $\Delta M_S = \pm 1$ gehörenden Übergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Übergänge zwischen den Kern-Energieniveaus, die die Hyperfeinstruktur eines Spektrums bedingen, sind ebenfalls gezeichnet, werden aber erst im nächsten Abschnitt behandelt.

Die zuvor besprochene Feinstrukturaufspaltung für das Mn^{2+} -Ion ist nur näherungsweise richtig. Bleaney und Ingram¹¹³⁾ geben eine ausführliche Diskussion von Mn^{2+} -Spektren, wonach zur vollständigen Charakterisierung des Spektrums noch ein kleiner Korrekturterm, der den Beitrag des kubischen Kristallfeldes berücksichtigt, hinzugefügt werden muß.

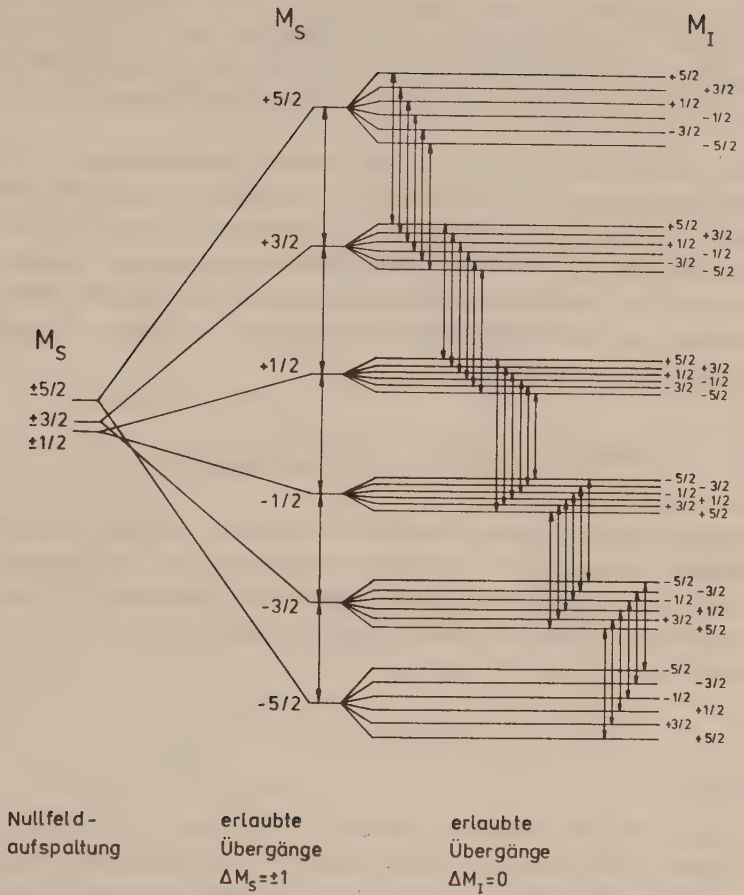


Abb. 4.3: Energieniveaudiagramm für das Mn^{2+} -Ion mit Elektronenspin $S = 5/2$ und Kernspin $I = 5/2$. Die fünf erlaubten Übergänge zwischen den elektronischen Niveaus sowie die dreißig erlaubten Übergänge zwischen den Kern-Energieniveaus sind durch Pfeile markiert.

Außerdem verursachen Glieder, die D quadratisch enthalten, geringfügige Verschiebungen der Energieniveaus. Auf diese Weise wird auch der Term für den Zentralübergang um einen richtungsabhängigen Beitrag ergänzt. Der Einfluß der genannten Korrekturen ist jedoch so klein, daß diese Terme bei den weiteren Ausführungen vernachlässigt werden können.

Die vorangegangene Erläuterung der Feinstrukturaufspaltung wurde unter der Einschränkung vorgenommen, daß das Kristallfeld axiale Symmetrie hat. Die Ergebnisse werden etwas komplizierter, wenn die Symmetrie geringer als axial ist. Dies ist beispielsweise bei einem Assoziat aus Mn^{2+} -Ion und Leerstelle auf nächsten Nachbarplätzen der Fall. Dann trägt nämlich auch der Term mit dem Parameter E in Gleichung (4.12) zur Energie des Systems bei:

$$E = g\mu_B H M_S + \left[\frac{1}{6} D (3n^2 - 1) + \frac{1}{2} E (l^2 - m^2) \right] [3M_S^2 - S(S+1)] \quad (4.16)$$

Dabei sind mit l , m und n die Richtungskosinusse des angelegten Magnetfeldes bezüglich der jeweiligen Hauptachse des Koordinatensystems bezeichnet. Terme, die D und E quadratisch enthalten, werden wieder vernachlässigt. Für die Energie eines Übergangs $M_S \leftrightarrow M_S - 1$ ergibt sich dann

$$h\nu = g\mu_B H + \left[\frac{1}{2} D (3n^2 - 1) + \frac{3}{2} E (l^2 - m^2) \right] (2M_S - 1) \quad (4.17)$$

Analog zu den Gleichungen (4.15a-e) können nun die Energien für die fünf erlaubten Übergänge aufgeführt werden. Die Ergebnisse gleichen sich im Prinzip: der Zentralübergang bleibt unverändert; er wird nur durch den Zeeman-Term charakterisiert und ist unabhängig von der Orientierung der Kristallfeldsymmetrie zum Magnetfeld. Alle anderen Niveaus zeigen eine Verschiebung, deren Größe nicht allein von D , sondern auch von dem Parameter E abhängt.

4.1.4 Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur (HFS) beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin S und dem Kernspin I eines paramagnetischen Ions. Unter Vernachlässigung der Feinstrukturterme lautet der Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mu_B H \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I \quad (4.18)$$

Der Term $S \cdot A \cdot I$ ist wie der Feinstrukturterm in Gleichung (4.11) ein Produkt aus Vektoroperator, Tensor und Vektoroperator, wobei I der Kernspinoperator ist. Für die Energie ergibt sich der Ausdruck

$$E = g\mu_B H M_S + A M_S M_I \quad (4.19)$$

mit M_I : Kernspinquantenzahl, $M_I = -I, \dots, +I$

Die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung ist vom Winkel θ zwischen der Magnetfeldrichtung und der Symmetrieachse des Kristallfeldes abhängig. Deshalb wird die Größe A in Gleichung (4.18) durch einen symmetrischen Tensor mit den Hauptachsenwerten A_x , A_y und A_z ausgedrückt. Analog zu dem g -Faktor (siehe Abschnitt 4.1.2) kann auch A in eine skalare Größe überführt werden. Dabei ergibt sich

$$A = \frac{1}{g} (A_x^2 g_x^2 l^2 + A_y^2 g_y^2 m^2 + A_z^2 g_z^2 n^2)^{1/2} \quad (4.20)$$

Die Resonanzbedingung für einen Übergang $M_S \leftrightarrow M_S - 1$ ergibt sich aus Gleichung (4.19) zu

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H + A M_I \quad (4.21)$$

Jeder Übergang zwischen benachbarten elektronischen Niveaus führt durch die Wechselwirkung mit dem Kernspin zu $2I + 1$ zusätzlichen Linien gleicher Intensität im Spektrum. Der Abstand zwischen zwei Hyperfeinlinien beträgt

$$\Delta H = \frac{A}{g \mu_B} , \quad (4.22)$$

wobei A und g mit der Orientierung des Magnetfeldes variieren. Die HFS-Aufspaltungskonstante A kann aus dem Abstand zwischen zwei Hyperfeinstrukturlinien ΔH gewonnen werden.

Bei axialer Kristallfeldsymmetrie kann das Verhalten durch axiale g - und A -Faktoren beschrieben werden:

$$A = \frac{1}{g} (A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (4.23)$$

$$\text{mit} \quad A_{\parallel} = A_z \quad \text{und} \quad A_{\perp} = A_x = A_y$$

In der Literatur werden für $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$ häufig die Bezeichnungen A und B benutzt. Der g -Faktor ist durch Gleichung (4.7) gegeben. Bei kubischer Symmetrie sind g und A isotrop.

Die Auswahlregel für erlaubte Übergänge unter Berücksichtigung der Elektron-Kern-Wechselwirkung lautet

$$\Delta M_S = \pm 1 , \quad \Delta M_I = 0 \quad (4.24)$$

Demnach können maximal $2S(2I+1)$ Übergänge beobachtet werden. In Abb. 4.3 ist für das Mn^{2+} -Ion neben der Aufspaltung der elektronischen Niveaus auch die Aufspaltung der Kern-Energieniveaus bei einem angelegten Magnetfeld gezeigt. Der ^{55}Mn -Kern besitzt einen Kernspin $I = 5/2$. Jedes elektronische Niveau spaltet daher in sechs weitere Niveaus auf, so daß insgesamt $5 \cdot 6 = 30$ Übergänge stattfinden können. Abb. 4.4 verdeutlicht die Aufspaltung der Kern-Energieniveaus für das Cu^{2+} -Ion mit $S = 1/2$ und $I = 3/2$. Aufgrund der Auswahlregeln in Gleichung (4.24) sind hier nur vier Übergänge möglich.

Bei einer quantitativen Analyse von ESR-Spektren müssen auch Terme zweiter oder höherer Ordnung in A betrachtet werden. Durch die Berücksichtigung solcher Terme werden die Abstände zwischen den einzelnen HFS-Linien unterschiedlich groß.

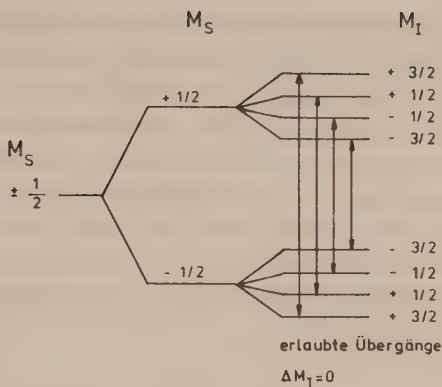


Abb. 4.4: Energieniveaudiagramm für das Cu^{2+} -Ion mit Elektronenspin $S = 1/2$ und Kernspin $I = 3/2$. Die vier erlaubten Übergänge zwischen den Kern-Energieniveaus sind durch Pfeile markiert.

4.1.5 Theorie der Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Pulverspektren

Bei Einkristallen haben die Koordinatenachsen x, y, z eine durch die Kristallfeldsymmetrie festgelegte Winkellage zum Magnetfeld H . Pulverförmige oder polykristalline Proben enthalten dagegen zahlreiche ungeordnete Kristallite, deren kristallographische Achsen beliebige Winkel zu dem Magnetfeld einnehmen. Das erhaltene Pulverspektrum ist die Einhüllende aller möglichen Spektren des Einkristalls. Die vielen unterschiedlichen Orientierungen der Kristallite können dazu führen, daß Linien in einem Pulverspektrum "herausgemittelt" werden und die Anzahl der Linien gegenüber einem Einkristallspektrum stark reduziert ist.

Da die ESR-Messungen im Rahmen dieser Arbeit an pulverförmigem Material durchgeführt wurden, soll kurz die erwartete Linienform der Spektren erläutert werden. Für eine detaillierte Behandlung der Pulverspektren wird auf weiterführende Literatur verwiesen^{105, 114, 115)}. Von grundlegender Bedeutung sind die Arbeiten von Sands¹¹⁶⁾ und Kneubühl¹¹⁷⁾.

Die typische unsymmetrische Gestalt der Pulverspektren ist nur an Kristallen mit nicht-kubischer Symmetrie wie beispielsweise dem Cu^{2+} -Ion zu beobachten. Bei der folgenden Behandlung wird vorausgesetzt, daß die paramagnetischen Ionen von einem axialsymmetrischen Kristallfeld umgeben sind und daß alle Orientierungen der Kristallachse gleich wahrscheinlich sind. Der g -Faktor ist anisotrop und kann durch die Werte $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ ausgedrückt werden. Wenn der Winkel zwischen der Symmetrieachse und der Magnetfeldrichtung wie zuvor mit θ bezeichnet wird, dann gilt für die Resonanzfeldstärke unter Vernachlässigung von Fein- und Hyperfeinstrukturtermen:

$$H = \frac{h\nu}{\mu_B} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} \quad (4.25)$$

Die Feldstärke, die sich für $\theta = 0$ bzw. $\sin \theta = 0$ aus Gleichung (4.25) ergibt, sei mit $H_{\parallel}$, diejenige für $\theta = \pi/2$ bzw. $\cos \theta = 0$ mit $H_{\perp}$ bezeichnet. Da die Symmetrieachse der Kristallite beliebige Winkel zur Magnetfeldrichtung einnehmen kann, findet man bei allen Feldstärken H zwischen $H_{\parallel}$ und $H_{\perp}$ immer einige Kristallite in Resonanz. Die Wahrscheinlichkeit, einen Kristallit in einem Feldbereich dH in Resonanz zu finden, ist proportional zu $\sin \theta d\theta$:

$$I(H) dH \sim \sin \theta d\theta \quad (4.26)$$

Für die Intensität $I(H)$ einer Linie ergibt sich somit:

$$I(H) \sim \frac{\sin \theta}{dH / d\theta} \quad (4.27)$$

Durch Differentiation von Gleichung (4.25) nach θ erhält man einen Ausdruck für $dH/d\theta$, der in Gleichung (4.27) eingesetzt werden kann. Dies führt zu:

$$I(H) \sim \frac{\mu_B}{h\nu} \cdot \frac{(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta} \quad (4.28)$$

Mit Gleichung (4.25) kann diese Gleichung weiter vereinfacht werden, so daß sich für die Linienform zufällig orientierter Kristallite schließlich folgende Beziehung aufstellen läßt:

$$I(H) \sim \left(\frac{h\nu}{\mu_B} \right)^2 \frac{1}{H^3 (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta} \quad (4.29)$$

Die wichtigste Eigenschaft dieser Funktion ist die Proportionalität zu $1/\cos \theta$. Dadurch strebt $I(H)$ für $\theta \rightarrow \pi/2$ nämlich gegen unendlich. Das bedeutet, daß es eine große Anzahl von Kristalliten gibt, deren Symmetrieachse einen rechten Winkel mit der Magnetfeldrichtung bildet. Im Spektrum ist daher eine Linie mit großer Intensität zu erwarten. Die Lage der Linie wird durch $g_{\perp}$ charakterisiert, da sie von den Kristalliten, deren Symmetrieachse senkrecht zum Magnetfeld steht, hervorgerufen wird. Dementsprechend gibt es eine Linie mit viel geringerer Intensität, die mit $g_{\parallel}$ gekennzeichnet wird und von den Kristalliten mit paralleler Orientierung verursacht wird. Abb. 4.5 zeigt die Linienformfunktion und ihre Ableitung für den besprochenen Fall eines axialsymmetrischen g -Faktors. Die gestrichelten Kurven repräsentieren die idealen Kurven, die durchgezogenen eine Annäherung an die reale Form. Die abgerundete Kurvenform kommt dadurch zustande, daß Linienbreiten-Mechanismen berücksichtigt werden. Jede Fein- oder Hyperfeinstrukturlinie in einem Pulverspektrum sollte diese unsymmetrische Kurvenform aufweisen. Es sind aber nur wenige Fälle bekannt, in denen man eine Hyperfeinstruktur in einem Spektrum aus pulverförmigem oder polykristallinem Material in paralleler und senkrechter Orientierung beobachtet hat, so z.B. für das Cu^{2+} -Ion in Glas ¹¹⁶⁾ oder für Cu^{2+} in Zeolithen ¹¹⁸⁾. Bei vielen Cu^{2+} -Komplexen mit axialsymmetrischem g -Faktor ist entweder die Hyperfeinstruktur in der senkrechten Orientierung nicht aufgelöst ¹¹⁹⁻¹²²⁾, oder es ist nur eine isotrope Linie zu sehen ¹²³⁾.

Das oktaedrisch koordinierte Cu^{2+} -Ion weist im allgemeinen, bedingt durch den Jahn-Teller-Effekt, eine axialsymmetrische Kristallfeldsymmetrie auf. Der anisotrope g -Faktor wird durch die Werte $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ charakterisiert.

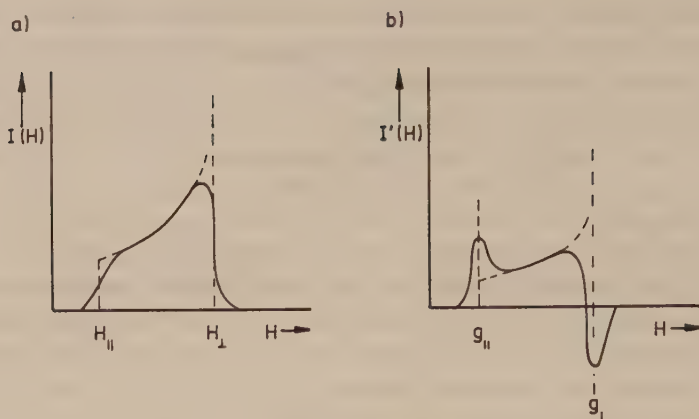


Abb. 4.5: Absorptionskurve (a) und differenzierte Kurve (b) für ein paramagnetisches Ion mit axialsymmetrischem g -Faktor in einem Pulver. Die gestrichelten Kurven zeigen den idealisierten Fall, die durchgezogenen einen möglichen realen Fall.

Für das Cu^{2+} -Ion ist also ein unsymmetrisches Pulverspektrum zu erwarten, ähnlich wie es in Abb. 4.5b gezeigt ist. Falls die Hyperfeinstruktur aufgelöst werden kann, ist eine Aufspaltung der schwächeren Linie bei H_{II} und der intensiven Linie bei H_I in jeweils vier Linien zu erwarten.

Isolierte Mn^{2+} -Ionen in einem regulären oktaedrischen Ligandenfeld haben eine kubische Kristallfeldsymmetrie. Der g -Faktor von Mn^{2+} -Ionen in Alkalihalogenidkristallen wird stets als isotrop angegeben^{19,124,125}). Aus diesem Grunde sollte das Pulverspektrum auch nicht die eben beschriebene unsymmetrische Kurvenform aufweisen. Dennoch gibt es für das Mn^{2+} -Pulverspektrum typische Merkmale, die es von einem Einkristallspektrum unterscheidet. Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt wurde, sind die Energieniveaus für die elektronischen Übergänge um einen Betrag verschoben, der proportional zu $D(3\cos^2\theta - 1)$ und somit von der Orientierung der Kristallite abhängig ist. Eine Ausnahme bildet der Zentralübergang $M_S = +1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$, der nur dann eine Verschiebung erfährt, wenn Glieder mit D^2 berücksichtigt werden. In einem Pulver, das

aus einer großen Anzahl beliebig orientierter Kristallite besteht, verschwinden daher die Linien für die äußeren elektronischen Übergänge, während für den Zentralübergang eine gut aufgelöste Hyperfeinstruktur zu beobachten ist.

Ein weiteres Charakteristikum des Mn^{2+} -Pulverspektrums ist das Auftreten zusätzlicher Linien, die als "verbotene" Hyperfeinlinien identifiziert werden können ¹²⁶⁻¹²⁸). Bleaney und Rubins ¹²⁷) haben derartige Linien in einer Mn-haltigen Probe aus Modellierton gefunden. Die Linien entsprechen Übergängen, bei denen sich die Kernspinquantenzahl M_I um ± 1 ändert. Sowohl Bleaney und Rubins als auch später Dobney ¹²⁸) erklären das Auftreten verbotener Übergänge durch Kreuzterme zweiter Ordnung im Hamilton-Operator, wobei Terme mit den Konstanten D und A kombiniert werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich das Mn^{2+} -Ion in axialsymmetrischer Umgebung befindet. Wenn man diese Bedingung auf den Fall von Mn^{2+} in Lithiumchlorid anwendet, so folgt, daß nur an Leerstellen assoziierte Mn^{2+} -Ionen Anlaß zu "verbotenen" HFS-Linien geben; denn die Kristallfeldsymmetrie isolierter Mn^{2+} -Ionen ist kubisch. Die Intensität der "verbotenen" Linien ist für den Übergang $M_S = +1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ am größten. Die insgesamt zehn Linien mit $\Delta M_I = \pm 1$ treten als Dubletts zwischen den sechs Hyperfeinlinien mit $\Delta M_I = 0$ auf. In einem Einkristallspektrum sind die Linien mit $\Delta M_I = \pm 1$ nicht sichtbar, weil die Linien aus den fünf elektronischen Übergängen überlappen. Dies wird eindrucksvoll von Hurd et al. ¹²⁹) durch Vergleich eines Einkristall- und eines Pulverspektrums an dem gleichen Probenmaterial gezeigt.

Das Pulverspektrum von Mn^{2+} -Ionen in Lithiumchlorid läßt eine gut aufgelöste Hyperfeinstruktur für den Zentralübergang mit sechs intensiven Linien von nahezu gleicher Intensität erwarten. Falls die Mn^{2+} -Ionen an Leerstellen assoziiert sind, sollten außerdem fünf zwischen den HFS-Linien gelegene Dubletts geringerer Intensität aus verbotenen Übergängen zu sehen sein.

4.2 Das ESR-Experiment

Die beiden folgenden Abschnitte befassen sich mit den ESR-Experimenten. Dabei wird zunächst das Prinzip der Messung an dem zur Verfügung stehenden Spektrometer erläutert und anschließend über einige Details bei der Durchführung der Experimente berichtet, insbesondere im Hinblick auf die Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen.

4.2.1 Das Meßprinzip

Der prinzipielle Aufbau eines ESR-Spektrometers ähnelt dem eines Kernresonanz-Spektrometers. In einem Frequenzgenerator wird eine elektromagnetische Welle erzeugt. Diese leitet man zu einer Probe, die sich in einem Magnetfeld befindet. Die durch Energieabsorption der Probe hervorgerufene Amplitudenänderung der ursprünglichen Welle wird mit einem Detektor registriert, elektronisch verstärkt und schließlich in Form eines Absorptionssignals angezeigt.

Der wesentliche Unterschied zur kernmagnetischen Resonanz besteht darin, daß das magnetische Moment eines Elektronenspins um etwa einen Faktor 1000 größer ist als das eines Kernspins. Demzufolge liegt die Resonanzfrequenz bei Magnetfeldstärken zwischen 0,1 und 1 T im Mikrowellenbereich. Viele ESR-Spektrometer arbeiten mit einer konstanten Mikrowellenfrequenz von 9 bis 10 GHz (X-Band). Zur Erzeugung dieser Frequenzen eignen sich besonders Reflexklystrons aufgrund ihres geringen Rauschens und der Frequenzstabilität ¹³⁰⁾.

Abb. 4.6 zeigt ein vereinfachtes Blockschaltbild des verwendeten ESR-Spektrometers B-ER 420 der Bruker-Physik AG, Karlsruhe. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Hohlraumresonator zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten. Zur Stabilisierung des Magnetfeldes wird die Feldstärke mit einer Hall-Sonde gemessen. Die Sonde ist an den Polplatten des Magneten angebracht und mit einem Steuergerät (B-H 11 D, Bruker-Physik) verbunden, welches die Regulierung des Magnetfeldes auf

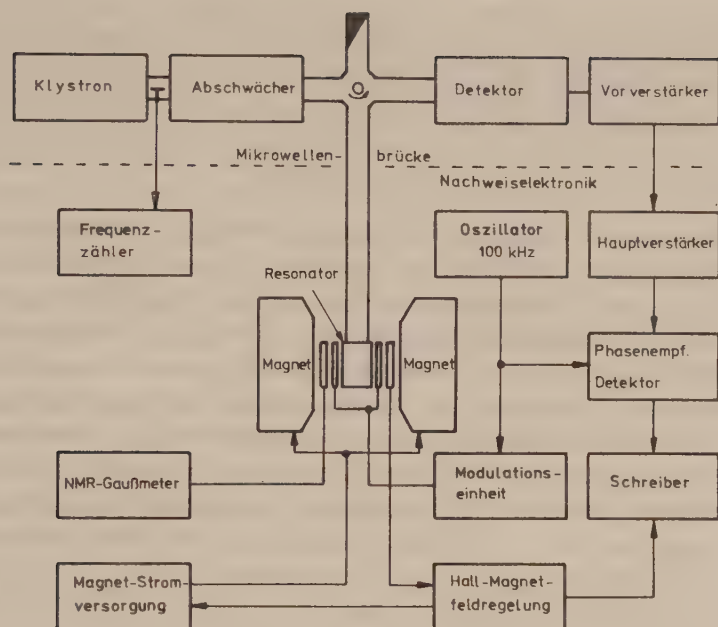


Abb. 4.6: Vereinfachtes Blockschaltbild des ESR-Spektrometers

einen eingestellten Sollwert übernimmt. Das Gerät enthält zusätzlich eine Feldsweep-Einheit, die eine zeitlineare Änderung der Magnetfeldstärke erlaubt und die gleichzeitig mit dem Vorschub eines XY-Schreibers gekoppelt ist. Zur präzisen Absolutmessung der Feldstärke dient ein NMR-Gaußmeter (B-NM 12, Bruker-Physik), welches auf der Anwendung der magnetischen Protonenresonanz beruht.

Die wesentlichen Bestandteile der X-Band-Mikrowellenbrücke sind der Mikrowellengenerator, ein Hohlleiter und der Detektor. Der Mikrowellengenerator, ein Reflexklystron, erzeugt eine konstante Frequenz im Bereich von 9,1 bis 10 GHz. Ein Mikrowellen-Frequenzzähler ermöglicht die genaue Angabe der eingestellten Resonanzfrequenz. Die Mikrowellen werden dann über ein Dämpfungsglied durch den Hohlleiter in den Meßresonator geleitet. Bei Erfüllung der Resonanzbedingung kann die darin befindliche

Probe Energie absorbieren. Dadurch hat die reflektierte Welle eine andere Amplitude als die einfallende Welle. Zur Trennung von ein- und auslaufender Welle wird ein Ferrit-Zirkulator mit vier Armen benutzt. Er verhindert, daß ein Teil der reflektierten Mikrowellen zum Klystron zurückläuft. Als Detektor dient eine Halbleiterdiode. Sie demoduliert das Mikrowellensignal und leitet es zum Vorverstärker.

Die durch die Absorption hervorgerufenen Änderungen der Mikrowellenleistung sind sehr gering. Um dennoch das Signal vom Rauschen abzutrennen, wird ein spezielles Detektionsverfahren, nämlich die Magnetfeldmodulation, angewandt. Dabei wird dem vom Magneten erzeugten Feld ein sinusförmiges Wechselfeld überlagert. Diese Modulation führt zu einer differentiellen Abtastung der Absorptionskurve, das heißt, die Amplitude des reflektierten Mikrowellensignals ist proportional zur ersten Ableitung der Absorptionskurve. Das Signal kann dann schmalbandig und damit rauscharm verstärkt und anschließend phasenempfindlich gleichgerichtet werden. Das hierzu nötige Referenzsignal wird von einem Oszillator, der eine konstante Frequenz von 100 kHz erzeugt, geliefert. Die zur Erzeugung des Modulationsfeldes am Resonator angebrachten Modulationsspulen werden ebenfalls mit dieser Frequenz gespeist. Der letzte Schritt bei der Verarbeitung des ESR-Signals besteht aus einer Glättung der Signalspannung und der abschließenden Registrierung mit einem XY-Schreiber.

4.2.2 Durchführung der Messungen

Das Spektrometer ist standardmäßig mit einem Rechteckresonator ausgestattet. Mit diesem Resonator können Messungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Für die Tieftemperaturmessungen steht ein doppelwandiges Dewargefäß, das in den Resonator eingesetzt wird, zur Verfügung. Mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel wurden die Proben bei einer Temperatur von -196°C untersucht.

Für Messungen oberhalb Raumtemperatur ist ein spezieller Hochtemperatur-Resonator (B-ER 400 HT, Bruker-Physik) mit zylindrischer Wandung vorhanden. Dieser wurde von Budde¹³¹⁾ ausführlich beschrieben. Das Gehäuse des Resonators wird mit Wasser gekühlt. Das Heizsystem besteht im wesentlichen aus einem Dewargefäß, in das von unten eine Heizwendel eingeführt werden kann. Die Temperierung der Probe erfolgt durch einen Gasstrom: Stickstoffgas strömt an der Heizung vorbei zur Probe, wobei das Probenmaterial aufgeheizt wird. Ein Nachteil dieser Methode ist der große Temperaturgradient, der über dem Probenvolumen herrscht. Vergleichsmessungen zur Ermittlung des Temperaturgradienten haben ergeben, daß bei konstanter Heizleistung und einer Füllhöhe der Probenröhrchen von 2 cm die absolute Temperatur im unteren Bereich der Probe um 1 % (bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) bis 10 % (bei $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) höher und im oberen Bereich um 1 bis 5 % niedriger war als in der Probenmitte. Die folgenden Temperaturangaben beziehen sich daher auf Werte, die im mittleren Bereich der Probe gemessen wurden.

Die Untersuchung der Proben erstreckte sich über einen Temperaturbereich von $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei der Aufnahme der Spektren wurde das Magnetfeld bei konstant gehaltener Frequenz kontinuierlich über einen Bereich von 1000 G erhöht. Die eingestellte Resonanzfrequenz ist vom Resonatortyp abhängig. Sie lag im Hochtemperatur-Resonator bei 9,16 GHz. Dagegen betrug die Frequenz bei Verwendung des Standard-Resonators 9,79 GHz bei Raumtemperatur und 9,31 GHz bei $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Alle untersuchten Proben bestanden aus pulverförmigem Lithiumchlorid, das mit unterschiedlichen Gehalten an Cu^{2+} oder Mn^{2+} dotiert war. Die Dotierung des Ausgangsmaterials sowie die Herstellung der ESR-Proben sind bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben.

4.3 Diskussion der Mn^{2+} -Spektren

In den folgenden Abschnitten werden die gemessenen Spektren von Mn^{2+} in Lithiumchlorid vorgestellt. Zunächst wird die Gestalt der Spektren mit der erwarteten Gestalt von Mn^{2+} -Pulverspektren verglichen. Die Variation der Meßtemperatur hat einen großen Einfluß auf die Intensität der Linien. In Abschnitt 4.3.2 wird daher versucht, die Zunahme der Linienintensitäten mit steigender Temperatur zu erklären. Die Ergebnisse, die man aus den Mn^{2+} -Spektren gewinnen kann, sollen in Abschnitt 4.3.3 den in der Literatur veröffentlichten Resultaten gegenübergestellt werden.

4.3.1 Mn^{2+} -Pulverspektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an Pulverproben unterschiedlichen Mangangehaltes. Die Stoffmengenanteile von Mn^{2+} in LiCl betrugen wie bei den Proben für die Kernresonanzmessungen 44, 87, 216 und 1020 ppm. Abb. 4.7 zeigt ein Mn^{2+} -Pulverspektrum, das bei 23 °C an der mit 216 ppm $MnCl_2$ dotierten Probe aufgenommen wurde. Es steht stellvertretend auch für die Raumtemperaturspektren der anderen Mn-Proben. Die Spektren unterscheiden sich lediglich in der Intensität der Linien, die mit zunehmendem Mn^{2+} -Gehalt größer wird. In allen Spektren dominieren sechs Linien, zwischen denen jeweils zwei Linien mit viel geringerer Intensität auftreten. Mit zunehmender Magnetfeldstärke nimmt die Linienbreite der schwachen Linien zu und die Intensität ab, so daß das letzte Dublett nicht mehr deutlich zu erkennen ist.

Die Gestalt der Spektren entspricht genau den Anforderungen, die in Abschnitt 4.1.5 an Mn^{2+} -Pulverspektren gestellt wurden. Die sechs intensiven Linien beruhen auf den erlaubten Übergängen zwischen den Kern-Energieniveaus des Zentralübergangs $M_S = +1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ mit $\Delta M_I = 0$. Die Übergänge zwischen den äußeren elektronischen Energieniveaus sind nicht sichtbar. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

1. Das Mn^{2+} -Ion ist isoliert von anderen Störstellen im Gitter; es hat also eine kubische Kristallfeldsymmetrie. Die Energiedifferenzen

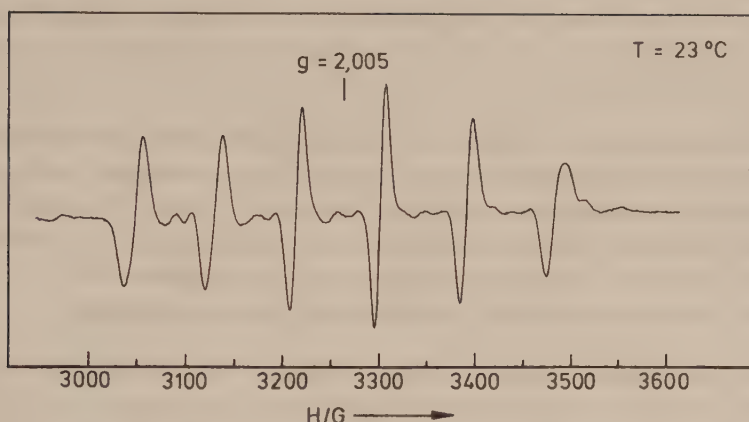


Abb. 4.7: Mn^{2+} -Pulverspektrum einer Probe aus $LiCl + 216 \text{ ppm } MnCl_2$ bei Raumtemperatur

zwischen den fünf elektronischen Niveaus werden nur von dem Zeeman-Term bestimmt. Die Niveaus sind äquidistant; und alle Linien in einem Spektrum, die Übergängen zwischen den verschiedenen elektronischen Niveaus entsprechen, fallen zusammen. Die Hyperfeinstruktur kann demnach maximal sechs Linien aufweisen.

2. Das Mn^{2+} -Ion befindet sich in der Nachbarschaft einer Leerstelle und hat eine Kristallfeldsymmetrie, die von der kubischen abweicht. Gemäß den Gleichungen (4.15a,b,d,e) enthält der Ausdruck für die Energie der äußeren elektronischen Übergänge einen richtungsabhängigen Term. Die Lage der Linien ist vom Winkel der Kristallachse zum Magnetfeld abhängig, und da die Kristallite in einem Pulver alle möglichen Orientierungen einnehmen können, mitteln sich diese Linien in einem Pulverspektrum heraus.

Die schwächeren Linien zwischen den sechs Hauptlinien können durch verbotene Übergänge mit $\Delta M_I = \pm 1$ zwischen den Kern-Energieniveaus erklärt werden. Wie in Abschnitt 4.1.5 erläutert wurde, treten die Übergänge nur bei Mangan-Leerstelle-Assoziaten auf, nicht aber bei isolierten Mn^{2+} -Ionen.

Die Lage des Spektrums wird durch den g -Faktor charakterisiert. Da aus der Messung sowohl die Resonanzfeldstärke als auch die Frequenz genau bekannt sind, kann mit Hilfe von Gleichung (4.10) der g -Faktor ermittelt werden: $g = 2,005 \pm 0,003$.

Aus dem Abstand zwischen zwei Hyperfeinstrukturlinien kann die HFS-Aufspaltungskonstante A nach Gleichung (4.22) bestimmt werden. Es ergibt sich $A/(g\mu_B) = (87 \pm 5)$ G oder $A = (82 \pm 5) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Der große Fehler läßt sich dadurch erklären, daß der Abstand zwischen den HFS-Linien mit steigender Magnetfeldstärke zunimmt. Der angegebene Wert für A ist ein Mittelwert aus den fünf Abständen zwischen den HFS-Linien.

Der Abstand zwischen minimaler und maximaler Intensität einer einzelnen HFS-Linie wird als Linienbreite ΔH bezeichnet. Wenn man die Linienbreiten der sechs HFS-Linien in einem Spektrum mittelt, dann ergibt sich $\Delta H = (15 \pm 3)$ G. Der g -Faktor, die HFS-Aufspaltungskonstante sowie die Linienbreite sind unabhängig vom Mn^{2+} -Gehalt.

Aus der Gestalt der Mn^{2+} -Pulverspektren, insbesondere aus den kleinen Dubletts zwischen den sechs Hyperfeinstrukturlinien kann man folgern, daß bei Raumtemperatur assoziierte Mn^{2+} -Ionen existieren. Da isolierte und assoziierte Mn^{2+} -Ionen zu den sechs intensiven HFS-Linien beitragen können, bleibt die Frage nach dem Verhältnis zwischen diesen beiden Typen von Mn^{2+} -Ionen zunächst noch offen.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Mn^{2+} -Spektren

Um nähere Informationen über das von der Temperatur abhängige Verhältnis von assoziierten zu dissoziierten Mangan-Leerstelle-Komplexen zu erhalten, erfolgte die Aufnahme der ESR-Spektren in einem großen Temperaturbereich von -196°C bis $+400^\circ\text{C}$. In Abb. 4.8 sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren einer Probe mit 216 ppm MnCl_2 zusammengestellt. Bei -196°C treten die "verbotenen" Dubletts deutlicher hervor als bei Raumtemperatur. Da diese Linien von assoziiert-

ten Mn^{2+} -Ionen hervorgerufen werden, muß der Anteil an Assoziaten bei Erniedrigung der Temperatur von 23 °C auf -196 °C zugenommen haben.

Die Spektren bei Temperaturen $T \geq 23$ °C wurden mit gleicher Verstärkung gemessen, so daß die Intensitäten bzw. die Höhen der einzelnen Linien gut miteinander verglichen werden können. Oberhalb von Raumtemperatur nimmt die Intensität der sechs Hauptlinien bei Erhöhung der Temperatur zu. Gleichzeitig wird die Intensität der dazwischen liegenden kleineren Dubletts so gering, daß sie schon ab 100 °C nicht mehr sichtbar sind. Sowohl die Intensitätszunahme der sechs Linien als auch das Verschwinden der "verbotenen" Linien lassen sich durch die Dissoziation von Mangan-Leerstelle-Assoziaten und eine zunehmende Anzahl isolierter Mn^{2+} -Ionen erklären. Zu der Intensität der sechs HFS-Linien tragen isolierte und eventuell vorhandene assoziierte Mn^{2+} -Ionen bei. Entscheidend für den Beitrag der assoziierten Mn^{2+} -Ionen ist, daß nur die Linien des Zentralüberganges $M_S = +1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ zu sehen sind. Da sich die relativen Linienintensitäten für die fünf elektronischen Übergänge wie 5:8:9:8:5 verhalten (siehe Abschnitt 4.1.3), weist der Zentralübergang eine Intensität von 9/35, also etwa 1/4 der Gesamtintensität auf. Dadurch beträgt die Intensität der Linien, die von den Assoziaten hervorgerufen werden, nur ungefähr 1/4 der Intensität isolierter Mn^{2+} -Ionen. Wenn nun die Anzahl der assoziierten Mn^{2+} -Ionen abnimmt, während die der isolierten steigt, so ist damit auch eine Zunahme der Linienintensität um maximal einen Faktor vier verbunden.

Für einen exakten Vergleich der Linienintensitäten eines Spektrums bei verschiedenen Temperaturen müßten die differenzierten Absorptionssignale zweimal integriert werden. Da das für die Messungen benutzte Spektrometer nicht die Möglichkeit einer elektronischen Integration bietet, wurde eine Abschätzung der relativen Linienintensitäten vorgenommen. Aus Höhe und Breite läßt sich die Fläche der einzelnen Linien bestimmen; die Gesamtfläche aller sechs Linien ist dann ein Maß für die Intensität des Spektrums. Wie aus Abb. 4.8 hervorgeht, nimmt bei der Probe mit 216 ppm MnCl_2 die Intensität bei Erhöhung der Temperatur bis ca. 400 °C zu. Demnach sind auch bei relativ hohen Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C noch Mangan-Leerstelle-Komplexe vorhanden. Die Intensitätszunahme der Linien mit steigender Temperatur ist von der Dotierungskon-

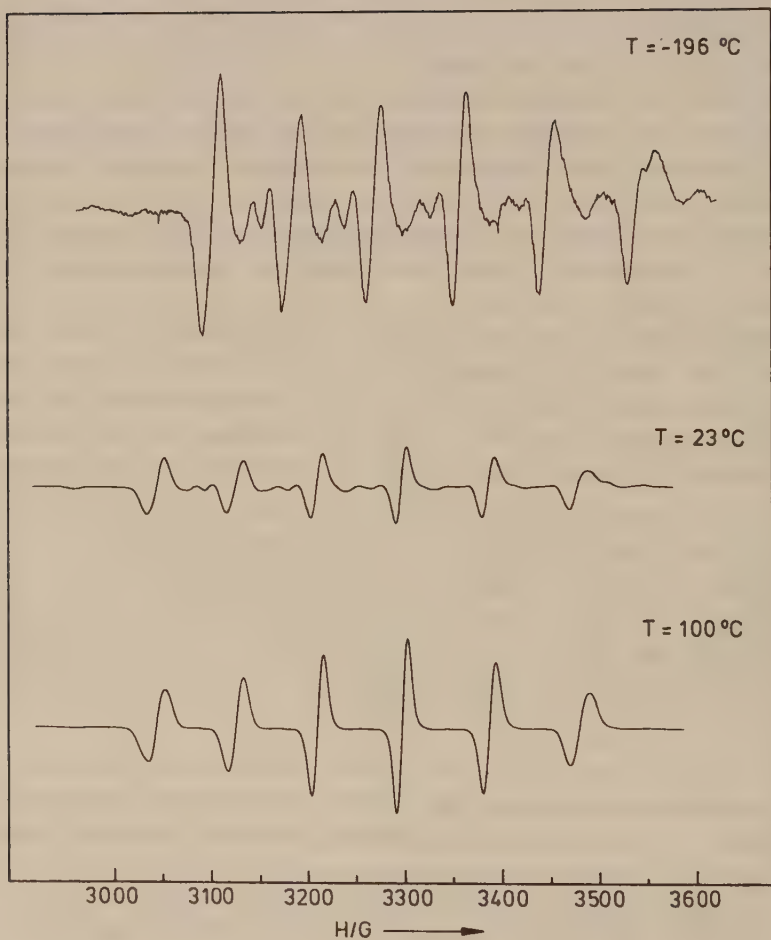


Abb. 4.8: Mn^{2+} -Pulverspektren einer Probe aus $LiCl + 216\text{ ppm } MnCl_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen (linke Seite: $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; rechte Seite: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

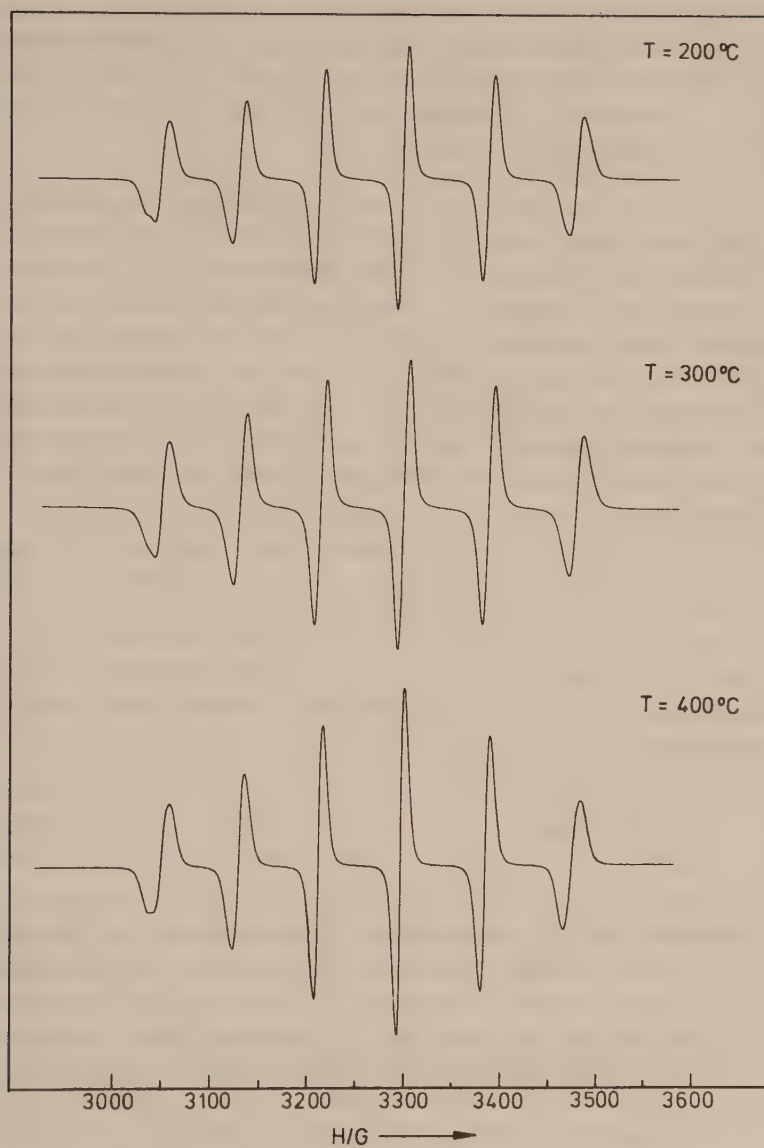


Abb. 4.8: (Fortsetzung)

zentration abhängig: je höher der Mn-Gehalt der Probe ist, desto größer ist die Intensitätszunahme. Die Spektren der kleineren Dotierungen mit 44 und 87 ppm MnCl_2 zeigen oberhalb von 200 °C keine nennenswerte Veränderung der Linienintensität. Dagegen nehmen die Linien der höher dotierten Proben in ihrer Intensität bis 400 °C zu.

Im folgenden wird eine quantitative Auswertung der Spektren geschildert, die es erlaubt, den Anteil assoziierter und isolierter Mn^{2+} -Ionen in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungskonzentration zu bestimmen. Die Intensität eines Spektrums ist dann maximal, wenn es nur von isolierten Mn^{2+} -Ionen hervorgerufen wird. Unter der Voraussetzung, daß bei der höchsten Meßtemperatur ($T = 400$ °C) keine Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziate mehr vorliegen, läßt sich die maximale Intensität I_0 eines Spektrums bei dieser Temperatur ermitteln. Wenn man mit p den Anteil der assoziierten Mn^{2+} -Ionen und mit $(1 - p)$ den Anteil der isolierten Mn^{2+} -Ionen bezeichnet, dann ist die Intensität I eines Spektrums gegeben durch:

$$I = (1 - p) I_0 + \frac{9}{35} p I_0 \quad (4.30)$$

Der Faktor $9/35$ gibt an, daß von den assoziierten Mn^{2+} -Ionen nur der Zentralübergang zur Intensität der sechs Linien beiträgt. Durch Umformen der Gleichung (4.30) ergibt sich für den Assoziationsgrad p :

$$p = \frac{35}{26} \cdot \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (4.31)$$

Für jede Mn-Probe wurden die Intensitäten I und I_0 aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren bestimmt und anschließend der Assoziationsgrad p berechnet. Abb. 4.9 zeigt die Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Temperatur bei konstantem Mn^{2+} -Gehalt für die vier untersuchten Proben. Die eingezeichneten Kurven stellen die für die drei kleineren Mangan-Konzentrationen berechneten Assoziationsgrade dar.

Bei Raumtemperatur liegt der Assoziationsgrad je nach Mn^{2+} -Gehalt der Probe zwischen 0,75 und 0,95; das heißt, der überwiegende Anteil der

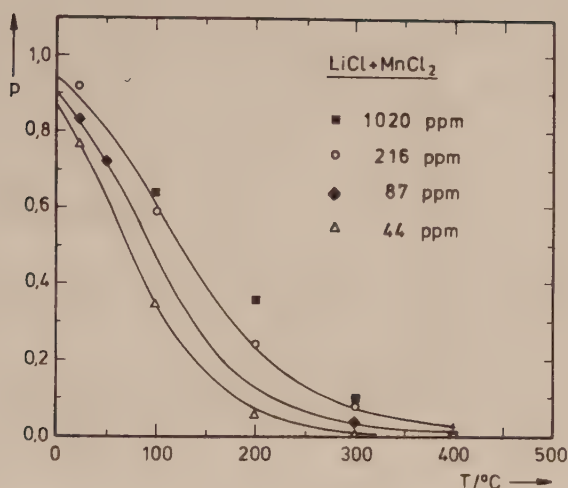


Abb. 4.9: Abhängigkeit des Assoziationsgrades p von der Temperatur für verschiedene Stoffmengenanteile von MnCl_2 in LiCl . Die eingezeichneten Kurven basieren auf Berechnungen des Assoziationsgrades für Zusätze von 44, 87 und 216 ppm MnCl_2 nach Gleichung (4.35).

Mn^{2+} -Ionen ist an eine Leerstelle assoziiert. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Assoziate bis auf Null bei $T = 400^\circ\text{C}$ ab. Die Abhängigkeit des Assoziationsgrades vom Stoffmengenanteil der Mn^{2+} -Ionen in LiCl x_{Mn} veranschaulicht Abb. 4.10. Bei einer konstanten Temperatur ist der Assoziationsgrad um so größer, je höher der Mn^{2+} -Gehalt der Probe ist. Wie in Abb. 4.9 zeigt sich auch in dieser Abbildung die starke Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Temperatur. Die eingezeichneten Isothermen beruhen auf Berechnungen des Assoziationsgrades in Abhängigkeit vom Mn^{2+} -Gehalt. Für die kleineren Dotierungskonzentrationen mit $x_{\text{Mn}} \leq 216$ ppm stimmen berechnete und experimentell ermittelte Werte recht gut überein. Dagegen liegen die experimentell bestimmten Assoziationsgrade für die höchste Dotierungskonzentration, $x_{\text{Mn}} = 1020$ ppm, deutlich unterhalb der jeweils berechneten Werte. Eine Erklärung für diese systematische Abweichung folgt weiter unten.

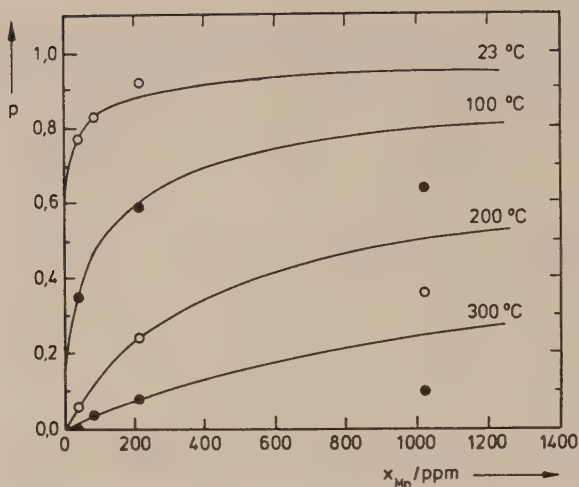


Abb. 4.10: Abhängigkeit des Assoziationsgrades p von dem Stoffmengenanteil an MnCl_2 in LiCl für unterschiedliche Temperaturen. Die eingezeichneten Kurven basieren auf Berechnungen des Assoziationsgrades für die jeweilige Temperatur nach Gleichung (4.35).

Zwischen isolierten und assoziierten Mn^{2+} -Ionen besteht ein Gleichgewicht der Art:



Wenn mit p der Anteil der Mangan-Leerstelle-Assoziate $(\text{MnLiV}_{\text{Li}})^{\times}$ am Gesamt Mangengehalt bezeichnet wird, dann beträgt der Anteil der isolierten Mn^{2+} -Ionen und der isolierten Kationenleerstellen jeweils $(1 - p)$. Der Gesamtstoffmengengehalt der Mn^{2+} -Ionen sei $c = x_{\text{Mn}}$. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (4.32) liefert dann in Analogie zu Gleichung (2.8):

$$\frac{c p}{[c (1 - p)]^2} = K_a(T) \quad (4.33)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_a ist nur von der Temperatur abhängig. Unter der Annahme, daß nur Assoziate aus Mn^{2+} -Ionen und Leerstellen auf nächsten Nachbarplätzen gebildet werden, für die es 12 verschiedene Orientierungsmöglichkeiten im Gitter gibt, folgt aus Gleichung (4.33) unter Vernachlässigung des Entropiebeitrages:

$$\frac{p}{(1-p)^2} = 12 c \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{kT}\right) \quad (4.34)$$

Dabei ist ΔH_a die Assoziationsenthalpie, die bei der Bildung eines Assoziates frei wird. Die Auftragung von $\lg[p/(1-p)^2]$ gegen den Kehrwert der Temperatur liefert eine Gerade, aus deren Steigung die Assoziationsenthalpie ΔH_a berechnet werden kann. Abb. 4.11 zeigt diese Auftragungen für die vier untersuchten Proben. Die ermittelten Assoziationsenthalpien

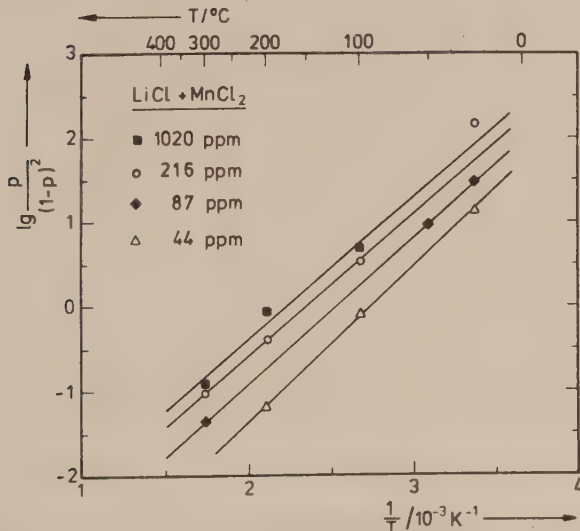


Abb. 4.11: Temperaturabhängigkeit von $\lg[p/(1-p)^2]$ für verschiedene Mn^{2+} -Gehalte in LiCl

sind unabhängig von der Dotierungskonzentration. Für die vier Proben ergibt sich für die Bindungsenergie eines Assoziates ein gemittelter Wert von $\Delta H_a = -(0,34 \pm 0,03) \text{ eV}$.

Die Auftragung der konzentrationsunabhängigen Werte $\lg[p / (c(1-p)^2)]$ gegen $1/T$ sollte sich für alle Dotierungskonzentrationen durch eine einzige Gerade beschreiben lassen. Wie aus Abb. 4.12 hervorgeht, ist diese Forderung für die drei kleineren Dotierungen auch sehr gut erfüllt. In diesem Fall berechnet man eine Assoziationsenthalpie von $\Delta H_a = -(0,35 \pm 0,02) \text{ eV}$. Die Temperaturabhängigkeit des Assoziationsgrades wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{p}{c(1-p)^2} = 0,36 \exp\left(\frac{0,35 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (4.35)$$

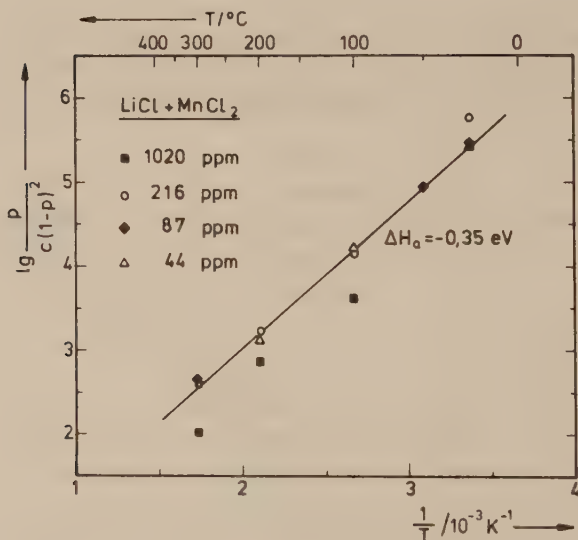


Abb. 4.12: Die konzentrationsunabhängigen Werte $\lg[p / (c(1-p)^2)]$ als Funktion von $1/T$ lassen sich für die kleineren MnCl₂-Dotierungen durch eine gemeinsame Gerade wiedergeben.

Auffallend ist die systematische Abweichung der Punkte für die höchste Dotierungskonzentration, für die es jedoch eine plausible Erklärung gibt. Zur Berechnung der Assoziationsgrade aus den Linienintensitäten eines Spektrums wurde angenommen, daß bei der höchsten Meßtemperatur, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, keine Mangan-Leerstellen-Komplexe mehr vorliegen; es wurde also $p = 0$ vorausgesetzt. Offensichtlich trifft diese Annahme aber bei der Probe mit einem Zusatz von 1020 ppm $MnCl_2$ nicht zu. Ein höherer Assoziationsgrad bei $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat auch größere Werte für p bei allen anderen Temperaturen zur Folge. Nach Umformung von Gleichung (4.35) kann der Assoziationsgrad in Abhängigkeit von der Mn^{2+} -Konzentration bzw. der Temperatur berechnet werden. Bei einem Stoffmengenanteil von 1020 ppm $MnCl_2$ ergibt sich beispielsweise für $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $p = 0,12$, und für $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ folgt $p = 0,95$. Die Assoziationsgrade, die sich nach Umformen von Gleichung (4.35) berechnen lassen, sind in den Abbildungen 4.9 und 4.10 als durchgezogene Kurven gezeichnet.

Zusammenfassend lassen sich aus der Untersuchung der Mn^{2+} -Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Schlüsse ziehen: Die Intensitätszunahme der Linien mit steigender Temperatur kann durch die Existenz von Mangan-Leerstelle-Assoziaten erklärt werden. Aus der Berechnung des Assoziationsgrades in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich, daß bei Raumtemperatur 75 bis 95 % aller Mn^{2+} -Ionen assoziiert sind. Mit steigender Temperatur nimmt der Assoziationsgrad ab, und der Gehalt an isolierten Mn^{2+} -Ionen nimmt zu. Aus dem Verhältnis von assoziierten zu isolierten Mn^{2+} -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur kann die Assoziationsenthalpie für ein Mangan-Leerstelle-Paar auf nächsten Gitterplätzen zu $\Delta H_a = -(0,35 \pm 0,02)\text{ eV}$ abgeschätzt werden. Der Anteil der Assoziate am Gesamt-mangangehalt der Probe ist um so größer, je höher die Dotierungskonzentration ist. Die für die Mn^{2+} -Spektren charakteristischen Parameter g , A und ΔH zeigen keine Abhängigkeit von der Temperatur.

4.3.3 Ergebnisse aus den Mn^{2+} -Spektren im Vergleich mit Literaturdaten

In der Literatur wird über zahlreiche Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von Mn^{2+} -Ionen in Alkalihalogeniden berichtet, so z. B. in NaF ^{132,133}), NaCl ^{134,135}), NaCl und KBr ¹²⁴) sowie in einer Reihe weiterer Alkalihalogenide ^{123,125}). Einige Autoren diskutieren ihre Ergebnisse im Hinblick auf die unterschiedliche Umgebung der Mn^{2+} -Ionen in diesen Kristallen. Beispielsweise können die Ionen bei hohen Dotierungskonzentrationen als Aggregate vorliegen ¹³⁶); sie können aber auch isoliert oder an eine benachbarte Kationenleerstelle assoziiert sein ^{19,137}). ESR-Messungen werden meist an Einkristallen durchgeführt. Es wird auch über Messungen von Mn^{2+} in Salzschnmelzen und eutektischen Mischungen (z. B. LiCl-KCl) berichtet ^{138,139}). Relativ selten wird pulverförmiges oder polykristallines Material benutzt ¹⁴⁰), weil der Informationsgehalt eines Pulverspektrums häufig geringer ist als der eines Einkristallspektrums.

Jennings ¹⁴¹) stellt in seiner Arbeit die Raumtemperaturspektren von LiCl-Pulver vor, welches mit Mangan-Konzentrationen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} dotiert ist. Die Struktur der Linien zeigt, daß die Mn^{2+} -Ionen in den höher dotierten Proben in zwei verschiedenen Phasen vorliegen. Eine Phase enthält Mn^{2+} -Ionen in geringer Konzentration und gibt Anlaß zu der Hyperfeinstruktur. Die zweite Phase, in der die Mn^{2+} -Ionen in Form von hoch konzentrierten Aggregaten vorliegen, führt zu einer Überlagerung der HFS-Linien durch eine breite Linie. In den Raumtemperaturspektren der vorliegenden Arbeit ist eine überlagerte breite Resonanzlinie nur für die Probe mit dem höchsten Mn^{2+} -Gehalt (1020 ppm) andeutungsweise zu sehen.

Für einen Vergleich der experimentell ermittelten Werte des g -Faktors, der HFS-Aufspaltungskonstante und der Linienbreite werden ESR-Messungen an LiCl-Einkristallen herangezogen ^{19,137,142,143}). In Tabelle 4.1 sind die ESR-spektroskopischen Parameter von Mn^{2+} -Ionen in LiCl-Kristallen verschiedener Autoren zusammengestellt. Die Angabe der Parameter bezieht sich auf die Spektren bei Raumtemperatur. Nach Watkins ¹⁹) ergeben isolierte Mn^{2+} -Ionen bei Raumtemperatur ein Spektrum von so geringer Intensität, daß dieses nicht von den Spektren der Assoziate

Tab. 4.1: ESR-spektroskopische Parameter von Mn^{2+} in LiCl-Kristallen bei Raumtemperatur

Autor	Typ	g	$ A /10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta H/G$
Watkins ¹⁹⁾	III ₁	$2,0018 \pm 0,0002$	$81,4 \pm 0,4$	$11,9 \pm 0,3$
	III ₂	$2,0016 \pm 0,0002$	$80,8 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0,3$
Iri, Kohno ¹³⁷⁾	III ₁	$2,0010 \pm 0,0005$	$83,4 \pm 3,0$	
	III ₂	$1,997 \pm 0,003$	$81,4 \pm 5,0$	
Fukuda et al. ¹⁴²⁾		$2,003 \pm 0,001$	77 ± 5	
diese Arbeit		$2,005 \pm 0,003$	82 ± 5	15 ± 3

abgetrennt werden kann. Watkins sowie Iri und Kohno ¹³⁷⁾ unterscheiden zwischen zwei Typen von Mangan-Leerstelle-Assoziaten. Bei dem Typ III₁ ist das Mn^{2+} -Ion an eine Leerstelle assoziiert, die sich auf einem der nächsten Kationengitterplätze befindet. Wenn das Mn^{2+} -Ion an eine Leerstelle auf einem übernächsten Gitterplatz gebunden ist, bezeichnet man das Assoziat mit III₂. Beide Assoziat-Typen können in den Einkristallspektren beobachtet werden. Nach Watkins beträgt die Intensität des Spektrums III₂ annähernd 15 % der des Spektrums III₁. Demnach ist der überwiegende Teil der Mn^{2+} -Ionen mit Leerstellen auf nächsten Nachbarplätzen assoziiert. In einem Pulverspektrum ist die Unterscheidung der beiden Assoziat-Typen nicht möglich. Ein Vergleich der Werte, die in dieser Arbeit an LiCl-Pulver ermittelt wurden, mit den Parametern aus Einkristallspektren anderer Autoren zeigt eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen.

4.4 Diskussion der Cu^{2+} -Spektren

Die Aufnahme der ESR-Spektren an den Proben aus $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ erfolgte mit dem Ziel, einen qualitativen Nachweis auf Cu^{2+} zu erbringen. In Abschnitt 4.4.1 werden die gemessenen Spektren vorgestellt und mit der erwarteten Form von Cu^{2+} -Pulverspektren verglichen. Die Existenz von Cu^{2+} in den LiCl -Proben ist damit einwandfrei nachgewiesen. Aus der temperaturabhängigen Messung der ESR-Spektren, die in Abschnitt 4.4.2 erläutert wird, können weitere Informationen gewonnen werden; denn beim Erwärmen der Probe auf etwa 100°C geht das unsymmetrische Pulverspektrum in eine isotrope Linie über. In Abschnitt 4.4.3 werden die aus den Pulverspektren ermittelten Parameter mit in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen aus Einkristallmessungen verglichen.

4.4.1 Cu^{2+} -Pulverspektren

Die gemessenen Spektren weisen die für Cu^{2+} -Pulverspektren typische unsymmetrische Linienform auf. Abb. 4.13 zeigt das Raumtemperaturspektrum einer Probe mit ca. 160 ppm Cu^{2+} . Die Spektren der übrigen Proben mit Stoffmengenanteilen zwischen 20 und 800 ppm Cu^{2+} unterscheiden sich nicht wesentlich; nur die Linienintensitäten nehmen mit steigendem Cu^{2+} -Gehalt zu. Alle Spektren sind durch eine intensive Linie bei hoher Magnetfeldstärke gekennzeichnet. Die Linie wird durch $g_1 = 2,061 \pm 0,003$ charakterisiert. Die Breite der Linie beträgt $\Delta H = (20 \pm 3)$ G. Bei tieferem Magnetfeld sind mehrere schwache Linien zu sehen, deren Lagen und relative Intensitäten von Probe zu Probe etwas variieren und deren Auftreten nicht näher analysiert wird. Die Lage der ersten Linie im Spektrum, die bei niedriger Magnetfeldstärke auftaucht, ist bei allen Proben einheitlich. Sie wird durch $g_{\parallel} = 2,303 \pm 0,003$ charakterisiert. Die äußeren Linien, deren Lagen durch $g_{\parallel}$ und g_1 wiedergegeben werden, weisen keine Hyperfeinstruktur auf.

Die Spektren ähneln in ihrer Gestalt dem Pulverspektrum für ein Ion mit axialsymmetrischem g -Faktor in Abb. 4.5b, welches aus theoretischen Überlegungen abgeleitet wurde. Das Aussehen der Spektren läßt darauf

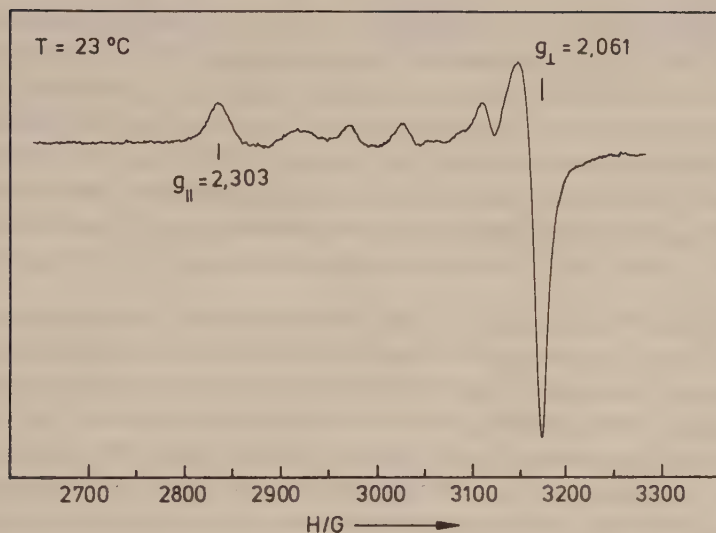


Abb. 4.13: Cu^{2+} -Pulverspektrum einer Probe aus $\text{LiCl} + 160 \text{ ppm } \text{Cu}^{2+}$ bei Raumtemperatur

schließen, daß die kristallographische Umgebung der Cu^{2+} -Ionen deformiert ist. Bei Raumtemperatur kommt als Ursache für eine Verzerrung des Koordinationsoktaeders in erster Linie eine dem Cu^{2+} -Ion benachbarte Kationenleerstelle in Betracht. Eine denkbare statische Verzerrung aufgrund des Jahn-Teller-Effektes ist bei dieser Temperatur ausgeschlossen (siehe Abschnitt 2.3). Diese kann zwar bei tiefen Temperaturen von $20 \text{ K}^{17)}$ oder $78 \text{ K}^{144)}$ beobachtet werden, aber bei höheren Temperaturen liegt ein dynamischer Effekt vor. Dabei wechselt die Vorzugsachse des gestreckten CuCl_6 -Oktaeders zwischen den drei äquivalenten vierzähligen Oktaederachsen, so daß im zeitlichen Mittel eine symmetrische Anordnung der Liganden vorliegt. Wenn die Deformation dagegen durch die Assoziation eines Cu^{2+} -Ions an eine benachbarte Leerstelle zustande kommt und die Leerstelle keine Platzwechsel um das Cu^{2+} -Ion herum ausführt, dann ist die Richtung der Verzerrung festgelegt, und ein unsymmetrisches Spektrum ist die Folge.

Das Hauptziel bei der Aufnahme der ESR-Spektren der Cu^{2+} -dotierten Proben war der qualitative Nachweis auf Cu^{2+} . Der Vergleich der gemessenen Spektren mit anderen Cu^{2+} -Pulverspektren^{120,145)} bestätigt das Vorhandensein von Cu^{2+} -Ionen. Aus dem Verhältnis der Signalhöhe, die von einer bestimmten Konzentration an Cu^{2+} -Ionen hervorgerufen wird, zu der Größe des Rauschens wurde die Nachweisgrenze abgeschätzt. Danach ist ein Gehalt von 1...2 ppm Cu^{2+} in einer LiCl-Probe noch sicher nachweisbar. Dabei sind äquivalente Meßbedingungen wie beispielsweise gleiche Füllhöhe des Probengefäßes vorausgesetzt.

Um festzustellen, ob nicht schon das Ausgangsmaterial durch paramagnetische Ionen verunreinigt ist, wurden Kontrollmessungen an Proben aus LiCl + CuCl und LiCl + Cl_2 durchgeführt. Lithiumchlorid-Proben, die mit unterschiedlichen Gehalten an einwertigen Cu^+ -Ionen im Bereich zwischen 40 und 1000 ppm dotiert waren, lieferten keine meßbaren ESR-Signale. Es wurde außerdem geprüft, ob überschüssiges Cl_2 in einer Probe aus reinem Lithiumchlorid ein ESR-Signal hervorruft. Das war jedoch nicht der Fall. Demnach ist der Cu^{2+} -Gehalt in den Proben aus LiCl + CuCl und LiCl + Cl_2 sicherlich kleiner als 1 ppm. Pulverförmiges Lithiumchlorid, welches mit CuCl dotiert und anschließend einer Chlor-Behandlung unterzogen wurde, liefert hingegen ein typisches Cu^{2+} -Pulverspektrum. Damit ist nachgewiesen, daß durch die Reaktion von CuCl mit Cl_2 Cu^+ zu Cu^{2+} oxidiert wird. Eine quantitative Angabe des Cu^{2+} -Gehaltes in den Proben ist mit Hilfe der ESR-Spektren allerdings nicht möglich. Darüber hinaus ergibt sich aus der Signalform der Cu^{2+} -Spektren, daß bei Raumtemperatur die Cu^{2+} -Ionen an benachbarte Kationenleerstellen assoziiert sind. Diese Schlußfolgerung ist analog zu der, die man aus den Raumtemperaturspektren der Mn^{2+} -Ionen ziehen kann (siehe Abschnitt 4.3.1), wenn auch in beiden Fällen ganz unterschiedliche Kriterien auf die Assoziation hindeuten.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit der Cu^{2+} -Spektren

Die Cu^{2+} -Spektren wurden im Temperaturbereich zwischen -196°C und $+400^\circ\text{C}$ aufgenommen. Gegenüber den Spektren, die bei Raumtemperatur gemessen wurden, ist bei Abkühlung der Proben auf $T = -196^\circ\text{C}$ eine

Zunahme der Linienintensitäten, aber keine nennenswerte Änderung in der Form der Spektren zu erkennen. Dies verdeutlicht das erste Spektrum in Abb. 4.14, in der die Signale einer LiCl -Probe mit 160 ppm Cu^{2+} bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt sind. Die Parameter für den g -Faktor bei -196°C stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen bei 23°C überein: $g_{\parallel} = 2,301 \pm 0,003$ und $g_{\perp} = 2,059 \pm 0,003$. Die intensive Linie bei hoher Magnetfeldstärke zeigt bei tiefen Temperaturen eine geringere Linienbreite: $\Delta H = (14 \pm 1) \text{ G}$. Die angegebenen Parameter sind unabhängig von der Dotierungskonzentration.

Bei Erwärmung der Proben beobachtet man eine interessante Veränderung in der Gestalt der Spektren: das anisotrope Pulverspektrum geht in ein isotropes über. Die Spektren, die in Abb. 4.14 für Temperaturen zwischen 50°C und 300°C dargestellt sind, wurden mit gleicher Verstärkung registriert, so daß die Intensitäten direkt vergleichbar sind. Bei 50°C weisen die Spektren noch die gleiche Form auf wie bei Raumtemperatur. Bei weiterer Erwärmung auf 100°C wird das anisotrope Spektrum von einer einzelnen breiten Linie überlagert. In den Proben, deren Stoffmengengehalt an $\text{Cu}^{2+} \geq 160 \text{ ppm}$ ist, sind beide Spektrentypen gleichzeitig zu erkennen. Die Proben mit geringeren Stoffmengenanteilen an Cu^{2+} zeigen bei 100°C nur noch eine symmetrische Linie. Diese breite Linie ist in allen Proben bei einer Temperatur von ca. 200°C am ausgeprägtesten vorhanden. Sie hat eine Breite von $\Delta H = (120 \pm 10) \text{ G}$, und der isotrope g -Faktor beträgt $g = 2,167 \pm 0,003$. Wenn die Temperatur weiter erhöht wird, verbreitert sich die Linie (siehe Abb. 4.14, $T = 300^\circ\text{C}$), bis bei etwa 400°C das Signal ganz verschwunden ist. Die temperaturabhängige Veränderung der Signalform ist im übrigen reversibel. Beim Abkühlen der Proben werden bei den entsprechenden Temperaturen die gleichen Spektren registriert wie beim Aufheizen.

Die breite symmetrische Linie kann durch die schnelle Umorientierung des Assoziates erklärt werden. Bei Erhöhung der Temperatur kann sich die assoziierte Leerstelle um das Cu^{2+} -Ion herum bewegen, indem sie von einem Gitterplatz auf einen anderen, dem Cu^{2+} -Ion benachbarten Gitterplatz springt. Dadurch wechselt die Richtung der Verzerrung ständig ihre Orientierung, und es ist mit einer isotropen ESR-Linie zu rechnen. Die Linienverbreiterung kann durch eine zunehmende Platzwechselfrequenz der

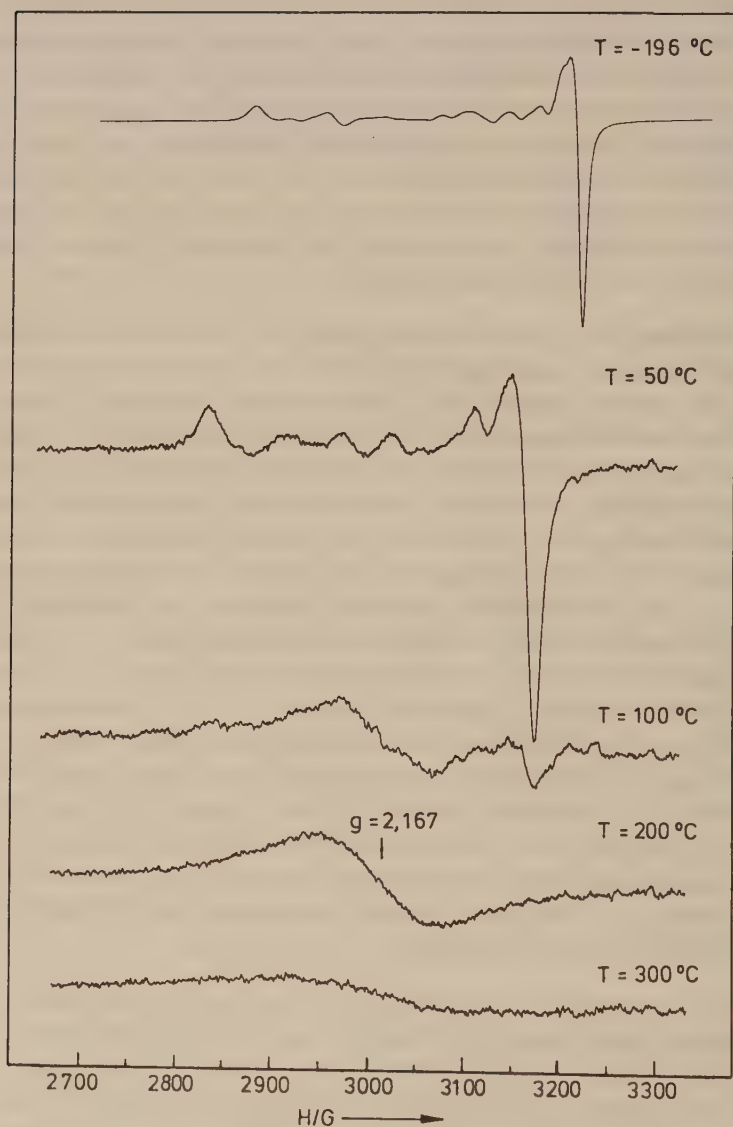


Abb. 4.14: Cu^{2+} -Pulverspektren einer Probe aus $\text{LiCl} + 160 \text{ ppm } \text{Cu}^{2+}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

assoziierten Leerstelle mit steigender Temperatur erklärt werden. Die Dissoziation der Cu^{2+} -Leerstelle-Komplexe findet erst oberhalb von 200°C in zunehmendem Maße statt. Das Verschwinden des Signals bei etwa 400°C kann dann entweder durch eine sehr große Linienbreite oder durch eine abnehmende Zahl der Assoziate gedeutet werden.

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation hängt die Breite einer ESR-Linie ΔH von der Lebensdauer $\Delta\tau$ der Besetzungszustände ab:

$$\Delta E \cdot \Delta\tau \geq \hbar \quad (4.36)$$

Mit $\Delta E = h\Delta\nu = g\mu_B\Delta H$ ergibt sich für die Lebensdauer:

$$\Delta\tau \geq \frac{\hbar}{g\mu_B\Delta H} \quad (4.37)$$

$$\text{bzw.} \quad \Delta\tau \geq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \quad (4.38)$$

Im allgemeinen werden große Lebendauern, das heißt also möglichst scharfe ESR-Linien angestrebt, um hoch aufgelöste Spektren zu erhalten. Die Lebensdauer wird stets durch physikalische Prozesse, wie z.B. Relaxation bestimmt. Darüber hinaus kann die Beweglichkeit des untersuchten Teilchens zu einer Verbreiterung der Linie führen.

Aus der Breite der bei $T=200^\circ\text{C}$ gemessenen symmetrischen Linie läßt sich die Größe $\Delta\tau$ nach Gleichung (4.37) berechnen: $\Delta\tau \geq 4,4 \cdot 10^{-10}$ s. Wenn man annimmt, daß die Breite der Linie durch die Umorientierung des Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziates bedingt ist, dann kennzeichnet die Lebendauer $\Delta\tau$ die Zeit, in der das Assoziat seine Orientierung nicht ändert. Der Kehrwert von $\Delta\tau$ entspricht dann der Rate, mit der das Assoziat die Orientierung wechselt, beziehungsweise der Sprungfrequenz ν der assoziierten Leerstelle um das Cu^{2+} -Ion herum. Bei einer Temperatur von 200°C ergibt sich für die Sprungfrequenz der Leerstelle aus der Breite der ESR-Linie $\nu \leq 2,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. In Abschnitt 6.3.2 wird dieses Ergebnis mit den Leerstellen-Sprungfrequenzen, die aus NMR-Messungen berechnet

wurden, verglichen. Dabei zeigt sich, daß die mit den unterschiedlichen Meßverfahren ermittelten Sprungfrequenzen gut übereinstimmen.

4.4.3 Ergebnisse aus den Cu^{2+} -Spektren im Vergleich mit Literaturdaten

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von Cu^{2+} -Ionen in Alkalihalogeniden sind bisher meist an Einkristallen unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt worden. Borcherts et al.¹⁸⁾ beschreiben beispielsweise das ESR-Spektrum von Cu^{2+} -Ionen in NaCl zwischen 4,2 K und Raumtemperatur. Das System LiCl mit Cu^{2+} wird von Pilbrow und Stevenson¹⁷⁾ bei 20 K und von Kuwabara¹⁴⁴⁾ zwischen 77 K und Raumtemperatur diskutiert. Bei Temperaturen $T \leq 77$ K ergeben die Messungen ein anisotropes Spektrum, welches auf Cu^{2+} -Ionen mit tetragonaler Kristallfeldsymmetrie zurückgeführt wird. Der "parallele" Teil des Spektrums bei niedrigen Magnetfeldstärken besteht aus vier Linien aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspin des Cu^{2+} -Ions. Im "senkrechten" Teil des Spektrums bei höheren Magnetfeldstärken ist die Aufspaltung einer breiteren Linie in die vier HFS-Linien sowie in weitere Linien zu erkennen. Das Zustandekommen der zusätzlichen Linien wird von den Autoren unterschiedlich erklärt. Kuwabara unterscheidet zwischen drei Arten von Cu^{2+} -Spektren, die sich gegenseitig überlappen. Die Parameter dieser Spektren sind in Tabelle 4.2 im Vergleich mit den Parametern anderer Autoren zusammengestellt. Die Werte für $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ eines der drei Cu^{2+} -Spektren stimmen sehr gut mit den g -Faktoren überein, die in dieser Arbeit ermittelt wurden.

Nach Kuwabara und Borcherts et al. werden die Linien des anisotropen Spektrums, das bei $T \leq 77$ K beobachtet wurde, bei Temperaturerhöhung breiter und schwächer. Bei der Untersuchung von NaCl mit Cu^{2+} erscheint bei etwa 100 K eine einzelne breite Linie mit einem isotropen g -Faktor, welche bei Temperaturen oberhalb von 130 K wieder verschwindet. Für diese Beobachtung geben die Autoren keine Erklärung. Das anisotrope Spektrum wird durch eine statische, das isotrope Spektrum durch eine dynamische Jahn-Teller-Verzerrung des CuCl_6 -Oktaeders interpretiert.

Tab. 4.2: ESR-spektroskopische Parameter von Cu^{2+} in LiCl-Kristallen

Autor	T / K	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Pilbrow, Stevenson ¹⁷⁾	20	$2,349 \pm 0,001$	$2,070 \pm 0,001$
Kuwabara ¹⁴⁴⁾	80	2,375	2,161
		2,342	2,161
		2,302	2,061
diese Arbeit	77	$2,301 \pm 0,003$	$2,059 \pm 0,003$

Die zum Vergleich herangezogenen Beispiele von Cu^{2+} in LiCl- und NaCl-Einkristallen zeigten bei Raumtemperatur keine Resonanz. Diese Beobachtung scheint im Widerspruch zu den Meßergebnissen der vorliegenden Arbeit zu stehen; sie läßt sich jedoch verstehen, wenn man die Art der Fehlstellen in den untersuchten Proben genauer betrachtet. In den zitierten Arbeiten wurden die Cu^{2+} -Ionen durch Röntgenbestrahlung von Cu^+ -dotiertem Material erzeugt. Aufgrund dieses Herstellungsprozesses existieren die Cu^{2+} -Ionen isoliert, ihre tetragonale Verzerrung wird nicht durch eine benachbarte Leerstelle stabilisiert. Im Gegensatz dazu wurden die Cu^{2+} -Zentren hier durch Chlor-Behandlung von mit Cu^+ dotiertem LiCl hergestellt. Bei diesem Verfahren entstehen Cu^{2+} -Ionen und Kationen-leerstellen zu gleichen Teilen. Bei der Interpretation der Spektren ist daher der Einfluß der Leerstellen zu berücksichtigen. Die vorangegangenen Betrachtungen lassen vermuten, daß isolierte, dynamisch Jahn-Teller-verzerrte Cu^{2+} -Ionen in NaCl und LiCl nur bei tiefen Temperaturen zwischen 100 K und 130 K zu sehen sind und daß das Cu^{2+} -Raumtemperaturspektrum nur dann zu beobachten ist, wenn die Cu^{2+} -Ionen an benachbarte Leerstellen assoziiert sind und damit die Richtung der Verzerrung festgelegt ist. Die ESR-spektroskopischen Ergebnisse von Tucker ¹⁴⁶⁾ bestätigen diese Annahme. Tucker hat Cu^{2+} -Zentren in AgCl-Einkristallen sowohl durch Chlor-Behandlung als auch durch Röntgenbestrahlung hergestellt. Während in den mit Chlor behandelten Proben bei

Raumtemperatur ein Cu^{2+} -Spektrum gemessen werden konnte, lieferten die durch Röntgenbestrahlung erzeugten Cu^{2+} -Ionen kein Raumtemperaturspektrum.

Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren kann man folgern, daß isolierte Cu^{2+} -Ionen aufgrund des dynamischen Jahn-Teller-Effektes bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen nicht im ESR-Spektrum zu beobachten sind. Wenn dennoch ein Raumtemperaturspektrum beobachtet wird, so muß dieses durch assoziierte Cu^{2+} -Ionen verursacht werden. Das in dieser Arbeit bei Temperaturen $T \geq 100^\circ\text{C}$ gemessene isotrope Spektrum ist durch die Umorientierung des Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziates zu interpretieren. Watkins gibt einen Hinweis auf eine solche thermische Bewegung der gebundenen Leerstelle um ein zweiwertiges Kation ¹⁴⁷⁾. Er deutet die Peaks, die bei Messungen des dielektrischen Verlustes am System $\text{NaCl} + \text{Mn}^{2+}$ im Temperaturbereich zwischen 170°C und 265°C aufgetreten sind, durch die Diffusion der gebundenen Kationenleerstelle um das Mn^{2+} -Ion herum. Überträgt man das Resultat auf die Cu^{2+} -Ionen in LiCl , so wird damit ein weiterer Hinweis für die Interpretation des isotropen Hochtemperaturspektrums durch Umorientierung des Assoziates geliefert.

5 Kernmagnetische Resonanz

Zur Untersuchung der Diffusion in festem Lithiumchlorid wurde in dieser Arbeit schwerpunktmäßig die Methode der kernmagnetischen Resonanz (abgekürzt: NMR für Nuclear Magnetic Resonance) angewandt. In Kapitel 5.1 werden deshalb die theoretischen Grundlagen, soweit sie zum Verständnis der Kernresonanzergebnisse dieser Arbeit erforderlich sind, wiedergegeben. Mit der experimentellen Durchführung und der Auswertung der Messungen beschäftigt sich Kapitel 5.2. Anschließend werden in den Kapiteln 5.3 und 5.4 die Ergebnisse aus Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit an den Kernen ${}^7\text{Li}$ und ${}^{35}\text{Cl}$ und in Kapitel 5.5 die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen am Kern ${}^7\text{Li}$ vorgestellt.

5.1 Theoretische Grundlagen

Die Theorie der kernmagnetischen Resonanz ist in zahlreichen Arbeiten ausführlich behandelt worden ¹⁴⁸⁻¹⁵²). In den folgenden Abschnitten sollen nur diejenigen Aspekte, die für die Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse von Bedeutung sind, kurz erläutert werden. Daher beschränken sich die Ausführungen auf die Bestimmung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und der Absorptionslinienbreite ΔB .

5.1.1 Allgemeine Grundlagen und kernmagnetische Eigenschaften von LiCl

Die Grundlage der Kernresonanz-Spektroskopie beruht auf der Tatsache, daß Atomkerne mit einer Kernspinquantenzahl $I > 0$ ein magnetisches Dipolmoment μ besitzen. In einem äußeren statischen Magnetfeld B nehmen die magnetischen Dipole bestimmte Einstellungen zur Richtung des Magnetfeldes ein. Als Feldrichtung wählt man üblicherweise die z -Achse eines Koordinatensystems (x, y, z) . Nach den Gesetzen der Quantenmechanik kann das magnetische Kernmoment in Feldrichtung nur diskrete Werte annehmen. Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment

$\mu = \gamma \hbar I$ und dem äußeren Magnetfeld B wird durch den Hamilton-Operator beschrieben:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot B = -\gamma \hbar I \cdot B \quad (5.1)$$

γ ist das gyromagnetische Verhältnis, eine Eigenschaft des betrachteten Korns, $\hbar = h/2\pi$ ist die Planck-Konstante. Mit I ist der Kernspinoperator mit den Komponenten I_x , I_y und I_z bezeichnet. Wenn man die Komponente des Magnetfeldes in z -Richtung mit B_0 bezeichnet, gilt ¹⁵¹⁾:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (5.2)$$

Die Energie-Eigenwerte von $\mathcal{H}$ lauten:

$$E = -\gamma \hbar B_0 M_I \quad (5.3)$$

Für die magnetische Kernspinquantenzahl M_I gilt $M_I = I, I-1, \dots, -I$. Das Anlegen eines starken Magnetfeldes hebt die Entartung der Kern-Energieniveaus auf und führt zu $(2I+1)$ äquidistanten Niveaus im Abstand $\Delta E = \gamma \hbar B_0$. Diese Energiedifferenz entspricht der Kern-Zeeman-Energie.

Durch das Einstrahlen eines magnetischen Wechselfeldes der Frequenz ν können Übergänge zwischen den Energieniveaus induziert werden, sofern die Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$\Delta E = h\nu = \gamma \hbar B_0$$

$$\text{bzw.} \quad \omega_L = 2\pi\nu = \gamma B_0 \quad (5.4)$$

Mit ω_L ist die Larmorfrequenz bezeichnet. Im allgemeinen ist die Zeeman-Wechselwirkung der Kerne mit dem äußeren Magnetfeld groß im Vergleich zu allen anderen Wechselwirkungen der Kerne mit ihrer Umgebung. Die wichtigsten weiteren Wechselwirkungen in einfachen kubischen Ionenkristallen sind die der magnetischen Kernmomente mit dem durch die Elektronenhülle des Korns induzierten Magnetfeld (chemische Verschiebung), die Wechselwirkung der magnetischen Kernmomente untereinander (magne-

tische Dipol-Dipol-Wechselwirkung) und die der Kernquadrupolmomente mit den am Kernort wirksamen elektrischen Feldgradienten (elektrische Quadrupol-Wechselwirkung). Auf die beiden letzt genannten Wechselwirkungsarten wird in den folgenden Abschnitten noch näher eingegangen.

In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten kernmagnetischen Eigenschaften der Li- und Cl-Isotope aufgeführt. Da alle Isotope ein magnetisches Moment besitzen, sind sie prinzipiell für Kernresonanz-Untersuchungen geeignet. Die Isotope ^6Li und ^{37}Cl sind jedoch wegen ihrer geringeren Kernresonanz-Empfindlichkeit schwieriger zu untersuchen. Die hier beschriebenen Messungen wurden an den Kernen ^7Li und ^{35}Cl durchgeführt. Die Spingitter-Relaxation des ^7Li -Kerns wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt. Dagegen verläuft die Relaxation des ^{35}Cl -Kerns über Quadrupol-Wechselwirkung.

Tab. 5.1: Kernmagnetische Eigenschaften der Li- und Cl-Isotope

Eigenschaft	^6Li	^7Li	^{35}Cl	^{37}Cl
I	1	3/2	3/2	3/2
$f / \%$	7,5	92,5	75,77	24,23
$\gamma / \text{s}^{-1}\text{G}^{-1}$	3937	10396	2621	2182
$Q / 10^{-28} \text{ m}^2$	-0,000644	-0,041	-0,08249	-0,06493
γ^∞	+0,255	+0,255	-41,999	-41,999
$E / 10^{-3}$	0,64	270	3,6	0,66
ν / MHz	32,6	86,0	21,7	18,1

I : Kernspinquantenzahl ¹⁷⁹⁾

f : natürliche Häufigkeit ¹⁷⁹⁾

γ : gyromagnetisches Verhältnis ⁵⁷⁾

Q : Quadrupolmoment ¹⁷⁸⁾

γ^∞ : Sternheimer-Faktor ¹⁵³⁾

E : relative Empfindlichkeit bei konstantem Feld, bezogen auf die natürliche Häufigkeit des Isotops

ν : Resonanzfrequenz bei einem Magnetfeld von 5,2 T

5.1.2 Kernspin-Gitter-Relaxation durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Im thermodynamischen Gleichgewicht besteht ein geringer Unterschied in den Besetzungszahlen der einzelnen Kern-Energieniveaus. Für benachbarte Niveaus ist das Verhältnis der Besetzungszahlen durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-\Delta E/kT)$ gegeben. Der relative Überschuß an Kernspins im unteren Niveau beträgt bei Raumtemperatur nur etwa 10^{-5} bis 10^{-6} .

Der Besetzungszahlenunterschied entspricht in klassischer Deutung einer Magnetisierung der Probe: In einem äußeren Magnetfeld B_0 summieren sich die magnetischen Dipolmomente der Kerne zu einer Gesamtmagnetisierung M_z in Feldrichtung. Durch Absorption von Energie aus einem senkrecht zu B_0 stehenden magnetischen Wechselfeld können Kernspins in höhere Energieniveaus übergehen, was mit einer Änderung der Magnetisierung verbunden ist. Nach dem Abschalten des Wechselfeldes ist das angeregte Spin-System bestrebt, durch Abgabe von Energie an seine Umgebung, das "Gitter", den Gleichgewichtszustand wieder zu erreichen. Das zeitliche Verhalten der Magnetisierung M_z läßt sich im einfachsten Fall durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1} [M_z^0 - M_z(t)] \quad (5.5)$$

Die Zeit, die bis zur Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 vergeht, wird durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 charakterisiert. Die Proportionalitätskonstante $1/T_1$ in Gleichung (5.5) nennt man die Relaxationsrate. Mit der Randbedingung $M_z(t=0) = -M_z^0$, die durch das Experiment vorgegeben werden kann, ergibt die Lösung der Differentialgleichung:

$$M_z(t) = M_z^0 [1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad (5.6)$$

Die Relaxation des angeregten Spin-Systems entspricht dem Übergang der Kernspins in die Gleichgewichtsverteilung. Die angeregten Kernspinzustände besitzen bei einem spontanen Emissionsprozeß eine relativ lange Lebensdauer. Deshalb kann spontane Emission nicht die Ursache der Relaxation sein. Vielmehr wird die Relaxation durch die Umgebung des

Kernspin-Systemen erzwingen. Lokale Änderungen des magnetischen oder elektrischen Feldes, hervorgerufen beispielsweise durch Platzwechselprozesse von Teilchen, induzieren Kernspinübergänge und veranlassen somit das angeregte Spin-System, Energie an das Gitter abzuführen. Je nach Art des Feldes bestimmt entweder die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung den Relaxationsmechanismus. Dementsprechend kann die Relaxationsrate mit der Sprungfrequenz der Gitterbausteine oder der Gitterfehler in Beziehung gebracht werden.

Im folgenden wird die Relaxation durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben. Hierbei besteht eine Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des betrachteten Korns und einem zeitlich schwankenden effektiven Magnetfeld, das durch Platzwechselprozesse der Gitterbausteine am Ort des Korns hervorgerufen wird. Diese Wechselwirkung beeinflusst die Spin-Gitter-Relaxationszeit am stärksten, wenn die mittlere Sprungfrequenz der Gitterbausteine etwa mit der Larmorfrequenz der Kerne übereinstimmt. Man kann die Relaxationsrate aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei bekannter Spektraldichte exakt ausrechnen, da sowohl die Größe des Dipolmomentes als auch die Größe des effektiven Magnetfeldes genau bekannt sind. Wie die Ergebnisse an LiBr¹⁵⁴⁾, LiH¹⁵⁵⁾ und Li₂S¹⁵⁶⁾ zeigen, stimmen die berechneten Relaxationsraten des ⁷Li-Kerns mit den gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Wenn man in einem Kristall nur die Kernspins einer Teilchensorte mit dem Spin I betrachtet (Ein-Spin-System), ergibt sich die Relaxationsrate $1/T_1^{-1}$ bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kernspins I untereinander zu¹⁵⁰⁾:

$$\frac{1}{T_1^{-1}} = \frac{3}{2} \gamma_1^4 \hbar^2 I(I+1) [J_1(\omega_1) + J_2(2\omega_1)] \quad (5.7)$$

Mit γ_1 ist das gyromagnetische Verhältnis und mit I die Spinquantenzahl des betrachteten Korns (beispielsweise ⁷Li) bezeichnet. ω_1 ist die entsprechende Larmorfrequenz. Die Spektraldichten $J_1(\omega)$ geben die Amplitude wieder, mit der eine bestimmte Frequenz ω im Schwingungsspektrum eines

statistisch von der Zeit abhängenden Platzwechselprozesses auftritt. Man erhält die Spektraldichten durch Fouriertransformation aus den Korrelationsfunktionen $K(\tau)$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\tau) \cdot \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (5.8)$$

Die Korrelationsfunktion beschreibt das Bewegungsverhalten der Kerne relativ zu einem herausgegriffenen Bezugskern. Sie enthält als charakteristische Größe die Korrelationszeit τ_c , die von der Art der Bewegung abhängt. Der Zusammenhang zwischen der Korrelationszeit τ_c und den Sprungfrequenzen der Teilchen unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Wenn in einem Kristall eine zweite Kernsorte mit dem Spin S vorhanden ist (in LiCl z. B. ${}^6\text{Li}$, ${}^{35}\text{Cl}$ oder ${}^{37}\text{Cl}$), so liefert die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Kernspins I und S einen weiteren Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxationsrate des Kernspins I :

$$\frac{1}{T_{1I}} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1'(\omega_I) + \frac{3}{4} J_2'(\omega_I + \omega_S) \right] \quad (5.9)$$

Die Spektraldichten $J_I(\omega)$ in Gleichung (5.7) und $J_I'(\omega)$ in Gleichung (5.9) unterscheiden sich nur in der Korrelationszeit τ_c für die jeweilige Wechselwirkung der Kerndipole.

Wenn ein diamagnetischer Kristall paramagnetische Fremdionen enthält, können die magnetischen Dipolmomente der Kerne mit den Dipolmomenten der Ionen in Wechselwirkung treten. Nach Bloembergen¹⁵⁷⁾ und Abragam¹⁵⁰⁾ läßt sich die Relaxationsrate des Kernspins I für diese Wechselwirkung ebenfalls mit Gleichung (5.9) berechnen. Für den Spin S ist dann der Elektronenspin des paramagnetischen Ions einzusetzen. Da das gyromagnetische Verhältnis der Elektronenspins γ_S um etwa einen Faktor 10^3 größer ist als das der Kernspins γ_I , kann die Relaxationsrate durch die Gegenwart paramagnetischer Fremdionen erheblich vergrößert werden.

Unter bestimmten Bedingungen ^{150,159}) setzt sich die Relaxationsrate in einem Zwei-Spin-System folgendermaßen zusammen:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = \frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}} \quad (5.10)$$

Diese Gleichung ist dann anwendbar, wenn die Magnetisierung des Spins S während der Relaxation des Kernspins I ständig im Gleichgewicht bleibt. Ein solcher Zustand wird zum Beispiel durch eine vergleichsweise schnelle Relaxation des Spins S erzielt. Die Relaxationsrate des Spins S muß viel größer sein als der Anteil $1/T_1^{SI}$, der bei der Relaxation des Spins I Energie auf das Spin-System S überträgt (Kreuzrelaxation). In Abschnitt 5.1.6 wird gezeigt, daß bei der Relaxation des ^7Li -Kerns in LiCl der Kreuzrelaxationsterm vernachlässigbar gering ist. Daher kann Gleichung (5.10) zur Berechnung der Relaxationsrate des ^7Li -Kerns in LiCl angewandt werden. Bei Zusätzen der paramagnetischen Ionen Mn^{2+} oder Cu^{2+} ist der Beitrag $1/T_1^I$ sehr klein im Vergleich zu dem Beitrag $1/T_1^{II}$, so daß in den Rechnungen nur der Term $1/T_1^{II}$ berücksichtigt wird.

5.1.3 Korrelationseffekte

Die Korrelationsfunktion enthält als charakteristische Größe die Korrelationszeit τ_c , das ist die mittlere Verweilzeit zweier benachbarter Teilchen. Während dieser Zeit bleibt die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Spins unverändert. Da sich die Teilchen mit einer Platzwechsel Frequenz ν im Gitter bewegen, ist die Korrelationszeit von der Sprungfrequenz der Teilchen abhängig. Mit Teilchen der Sorte i sind in LiCl die Kerne ^6Li und ^7Li gemeint, die Teilchensorte s steht stellvertretend für die Kerne ^{35}Cl und ^{37}Cl . Wenn die Teilchen eine Zufallsbewegung ausführen und eine Wechselwirkung zwischen Teilchen der gleichen Sorte i besteht, erhält man für den Kehrwert der Korrelationszeit die Beziehung:

$$\frac{1}{\tau_{c\,ii}} = \nu_i + \nu_i = 2 \nu_i \quad (5.11)$$

Wenn die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Teilchen i und s besteht, dann gilt:

$$\frac{1}{\tau_{c\ i\ s}} = \nu_i + \nu_s \quad (5.12)$$

In den Alkalihalogeniden diffundieren die Gitterbausteine über die im Gitter vorhandenen Leerstellen. Die Leerstellen selbst führen dabei eine Zufallsbewegung aus. Da ein Teilchen nur dann seinen Platz wechseln kann, wenn sich in unmittelbarer Nachbarschaft eine Leerstelle befindet, ist der Teilchenplatzwechsel mit der Bewegung der Leerstellen korreliert. Die Sprungfrequenz ν_i eines Teilchens ist dann vom Stoffmengenanteil x_v und von der Sprungfrequenz ν_v der Leerstellen abhängig:

$$\nu_i = x_v \cdot \nu_v \quad (5.13)$$

Die Sprungfrequenz der Teilchen ist also für Leerstellengehalte $x_v < 10^{-3}$ um Größenordnungen kleiner als die Sprungfrequenz der Leerstellen. Ein Teilchen verbleibt relativ lange auf seinem Gitterplatz, bis eine Leerstelle herandiffundiert ist und ein Platzwechsel des Teilchens stattfinden kann. Während der Begegnung besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Teilchen mehrmals seinen Platz mit der Leerstelle wechselt und danach denselben Gitterplatz einnimmt wie vor der Begegnung ¹⁵⁹⁾. Diese räumliche Korrelation ist vor allem bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen.

Nach Eisenstadt und Redfield ¹⁵⁹⁾ ist bei Kernresonanz-Untersuchungen die zeitliche Korrelation von noch größerer Bedeutung. Die einzelnen Sprünge während einer Begegnung folgen sehr schnell aufeinander; die Sprungfrequenzen liegen in der Größenordnung der Leerstellen-Sprungfrequenzen. Da diese nach Gleichung (5.13) viel größer sind als die Sprungfrequenzen der Teilchen, tragen diese Frequenzen nicht zu dem Schwingungsspektrum bei, das die Relaxation der Teilchen verursacht. Die Relaxation eines Teilchens wird nur dann beeinflußt, wenn es sich nach der Begegnung auf einem anderen Gitterplatz befindet als zuvor. Bei der Betrachtung der Leerstellendiffusion sind die einzelnen Sprünge innerhalb der Begegnung jedoch zu berücksichtigen. Es zeigt sich also,

daß die Begegnung eines Teilchens mit einer Leerstelle zu einer Verlängerung der Korrelationszeit im Vergleich zu der bei einer reinen Zufallsbewegung führt. Man berücksichtigt diesen Effekt durch Einführung von Korrelationsfaktoren:

$$\frac{1}{\tau_{c11}} = f_{11} \cdot 2 \nu_1 \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{\tau_{c1s}} = f_{1s} (\nu_1 + \nu_s) \quad (5.15)$$

Sowohl Eisenstadt und Redfield ¹⁵⁹⁾ als auch später Wolf ¹⁶⁰⁾ haben die Korrelationsfaktoren, die vom Gittertyp abhängig sind, berechnet. Für ein NaCl-Gitter ergeben die Rechnungen von Wolf $f_{11} = 0,48$ und $f_{1s} = 0,70$. In LiCl erhält man dann mit der Annahme, daß die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen ν_{Li} groß gegenüber der der Cl^- -Ionen ν_{Cl} ist:

$$\frac{1}{\tau_{\text{cLiLi}}} \approx \nu_{\text{Li}} \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{cLiCl}}} \approx 0,7 \cdot \nu_{\text{Li}} \quad (5.17)$$

5.1.4 Spektraldichte nach BPP

Die in Abschnitt 5.1.2 erwähnten Spektraldichten enthalten die gesamte Information über die Bewegungsprozesse im Kristall. Unter der Annahme einfacher Modelle lassen sich die Spektraldichten berechnen. In diesem Abschnitt wird der einfachste Ansatz zur Ermittlung einer Spektraldichte beschrieben. Wenn man annimmt, daß die Bewegung der Gitterbausteine im Kristall zufällig hinsichtlich Länge und Richtung des Sprunges ist, läßt sich die Korrelationsfunktion nach Bloembergen, Purcell und Pound ¹⁶¹⁾ (abgekürzt BPP) durch folgenden einfachen Exponentialausdruck wiedergeben:

$$K(\tau) = K(0) \cdot \exp(-\tau/\tau_c) \quad (5.18)$$

Mit Gleichung (5.8) erhält man dann für die Spektraldichten $J_i(\omega)$:

$$J_i(\omega) = K_i(0) \cdot \frac{2\tau_c}{1+(\omega\tau_c)^2} \quad i = 0, 1, 2 \quad (5.19)$$

Für $K_i(0)$ ergibt sich:

$$K_i(0) = \frac{2}{15} \sum_j r_{ij}^{-6} = \frac{2}{15} \cdot \frac{Z}{d^6} \cdot f \quad (5.20)$$

mit $j = i$ bzw. s

Der Faktor $Z \cdot f / d^6$ stellt die Gittersumme, bezogen auf die Gitterkonstante d und die Isotopenhäufigkeit f des jeweiligen Kerns, dar. Die Gittersumme ergibt sich durch Summation der Abstände r_{ij} vom betrachteten Teilchen i zu den mit Teilchen i oder s besetzten Gitterplätzen. Damit ist die Größe Z vom Gittertyp abhängig, und man findet bei Lösche¹⁴⁰⁾ für ein NaCl-Gitter die Werte:

$$Z_{11} = 115,63 \quad (5.21a)$$

$$Z_{1s} = 422,04 \quad (5.21b)$$

Die Faktoren $K_i(0)$ in Gleichung (5.19) unterscheiden sich nur in ihrem Vorfaktor. Daher verhalten sich die Spektraldichten $J_i(\omega)$ wie 6:1:4, und es gilt:

$$J_0(\omega) = 6 J_1(\omega) \quad (5.22a)$$

$$J_2(\omega) = 4 J_1(\omega) \quad (5.22b)$$

Mit den genannten Beziehungen kann die Spin-Gitter-Relaxationsrate des ^7Li -Kerns in LiCl berechnet werden. Dabei setzt sich $(1/T_1)_D$ aus vier Beiträgen zusammen, weil die Wechselwirkung der ^7Li -Kerne untereinander

sowie die Wechselwirkungen zwischen ${}^7\text{Li}$ und den Kernen ${}^6\text{Li}$, ${}^{35}\text{Cl}$ und ${}^{37}\text{Cl}$ zu berücksichtigen sind. Für den Beitrag $1/T_1^{\text{Li}}$, der nur die Wechselwirkung der ${}^7\text{Li}$ -Kerne untereinander enthält, ergibt sich beispielsweise:

$$\frac{1}{T_1^{\text{Li}}} = C \cdot \left[\frac{\omega \tau_{\text{CLiLiLi}}}{1 + (\omega \tau_{\text{CLiLiLi}})^2} + \frac{4 \cdot \omega \tau_{\text{CLiLiLi}}}{1 + (2\omega \tau_{\text{CLiLiLi}})^2} \right] \quad (5.23)$$

mit $\omega = \omega_{\text{Li}}$ und

$$C = \frac{2}{5} \frac{1}{f_{\text{Li}}} \frac{\hbar^2}{I_{\text{Li}}(I_{\text{Li}}+1)} \frac{Z_{\text{LiLiLi}}}{d^6} f_{\text{Li}} \frac{1}{\omega} \quad (5.24)$$

Analoge Beziehungen können, ausgehend von Gleichung (5.9), auch für die anderen Relaxationsbeiträge aufgestellt werden. Mit den kernspezifischen Konstanten in Tabelle 5.1 und einer Gitterkonstanten $d = 526 \text{ pm}$ bei 550°C berechnet man eine maximale Relaxationsrate des ${}^7\text{Li}$ -Kerns von $(1/T_1)_0^* = 1,86 \text{ s}^{-1}$ bei einer Resonanzfrequenz von 15 MHz . Würde man in dieser Rechnung die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten vernachlässigen und $d(25^\circ\text{C}) = 514 \text{ pm}$ einsetzen, so ergäbe sich ein um 13% höherer Wert für die maximale Relaxationsrate ($2,14 \text{ s}^{-1}$).

Die eingesetzte Korrelationsfunktion nach BPP ist zwar mathematisch einfach zu handhaben, beschreibt aber die Platzwechselvorgänge im Kristall nur näherungsweise. Im nächsten Abschnitt wird ein besserer Ansatz zur Berechnung der Spektraldichte vorgestellt. Anschließend werden die mit den beiden Modellen erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen.

5.1.5 Spektraldichte nach Torrey

Torrey stellte 1953 ein verbessertes Modell zur Berechnung von Spektraldichten bei dipolaren Wechselwirkungen vor¹⁶²⁾. Er berücksichtigte, daß die Teilchensprünge mit einer konstanten Sprunglänge erfolgen, wobei die Sprungrichtung nicht festgelegt ist (isotrope Diffusion). Die Spektraldichte $J_1(\omega)$ lautet dann:

$$J_1(\omega) = \frac{4}{5} \frac{Z \cdot f}{d^6} \cdot \tau_c \cdot G(k, y) \quad (5.25)$$

Der Parameter k hängt von der Gitterstruktur ab und beinhaltet die Sprunglänge l :

$$k^3 = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{z}{d^3 l^3} / \sum_j r_{1j}^{-6} \quad (5.26)$$

Mit z ist die Anzahl der Spins in einer Elementarzelle mit der Kantenlänge d bezeichnet. In Gleichung (5.25) ist $y = \omega \tau_c$ und

$$G(k, y) = \int_0^\infty J_{3/2}(kx) \frac{1 - (\sin x)/x}{[1 - (\sin x)/x]^2 + y^2} \frac{dx}{x} \quad (5.27)$$

$J_{3/2}(kx)$ ist eine Besselfunktion der Ordnung $3/2$. Die Konstante k in Gleichung (5.26) kann exakt berechnet werden. Wenn man annimmt, daß die Teilchensprünge über nächste Nachbarplätze mit $l = d/\sqrt{2}$ erfolgen, ergibt sich für ein NaCl-Gitter mit $z = 4$ für die Wechselwirkung gleicher Teilchen untereinander (z. B. Li-Li) $k = 0,7428$ und für die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchensorten (z. B. Li-Cl) $k = 0,4824$.

Zur Berechnung der Funktion $G(k, y)$ wurden die von Resing und Torrey¹⁶³⁾ angegebenen Vereinfachungen benutzt. Für eine ausführliche Beschreibung der Auswertung sei auch auf die Arbeit von Oei¹⁵⁹⁾ verwiesen. Die Integration erfolgte in den Grenzen 0 bis 4π nach der Simpsonschen Regel. Die Rechnungen wurden an einem Personal Computer (kompatibel zu IBM PC-XT) durchgeführt, der für die Berechnung eines Funktionswertes $G(k, y)$ eine Rechenzeit von 4 s benötigte.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.4 erwähnt wurde, setzt sich die Relaxationsrate des ^7Li -Kerns in LiCl aus vier Beiträgen zusammen, die auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der ^7Li -Kerne mit ^7Li , ^6Li , ^{35}Cl und ^{37}Cl beruhen. Die Wechselwirkung der ^7Li -Kerne untereinander wird durch τ_{CLILi} charakterisiert, die Wechselwirkung zwischen ^7Li und den Cl-Kernen durch τ_{CLICl} . Die Korrelationszeit τ_{CLICl} ist über die Gleichungen (5.16) und (5.17) mit τ_{CLILi} verknüpft. Für jede dieser Wechselwirkungen wurde

die Funktion $G(k,y)$ in Abhängigkeit von $\omega_{Li} \tau_{CLiLi}$ berechnet. Mit Hilfe der zuvor genannten Gleichungen konnten schließlich die Relaxationsraten $1/T_1$ der einzelnen Beiträge sowie die gesamte Relaxationsrate $(1/T_1)_D$, die sich durch Summation aller Beiträge ergibt, errechnet werden. Diese sind in Abb. 5.1 als Funktion von $\lg(\omega\tau_c)$ aufgetragen. Die Relaxationsraten durchlaufen ausgeprägte Maxima bei $\lg(\omega\tau_c) \approx 0$. Man erkennt, daß die

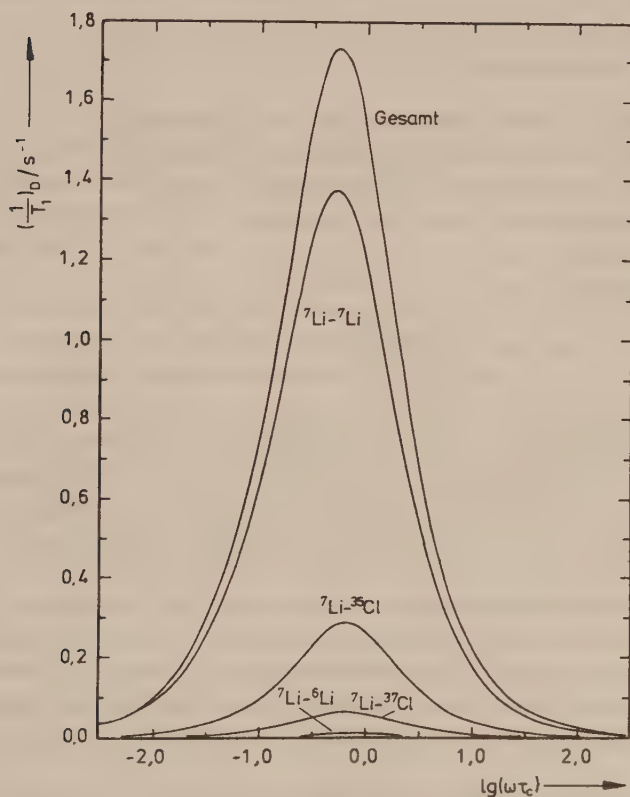


Abb. 5.1: Berechnete Relaxationsraten des ${}^7\text{Li}$ -Kerns in LiCl in Abhängigkeit von $\lg(\omega_{Li} \tau_{CLiLi})$

Wechselwirkung ^7Li - ^7Li mit einem Anteil von 80 % der gesamten Relaxationsrate den weitaus größten Beitrag liefert. Im Gegensatz dazu trägt in LiBr die Wechselwirkung Li-Br den größeren Anteil zur Relaxationsrate des ^7Li -Kerns bei ¹⁶⁴⁾. Wie aus Abb. 5.1 hervorgeht, ist die Relaxationsrate, die auf der Wechselwirkung ^7Li - ^6Li beruht, vernachlässigbar gering; sie beträgt im Maximum nur 0,5 % der gesamten Rate.

Für die maximale Relaxationsrate des ^7Li -Kerns in reinem LiCl ergibt sich $(1/T_1)_D^* = 1,73 \text{ s}^{-1}$, wenn man den Wert der Gitterkonstanten bei 550 °C, der Temperatur des experimentell gefundenen Maximums, einsetzt. In Abschnitt 5.3.1 wird gezeigt, daß der berechnete und der gemessene Wert genau übereinstimmen.

Abbildung 5.2 zeigt einen Vergleich der Relaxationsraten $(1/T_1)_D$, die mit den Spektraldichten nach BPP und Torrey berechnet wurden. Der Verlauf der Kurven als Funktion von $\lg(\omega\tau_c)$ ist für beide Modelle ähnlich. Unterschiedlich sind aber die Maximalwerte der Kurven. Die maximale Relaxationsrate nach BPP ergibt einen um 8 % höheren Wert als $(1/T_1)_D^*$ nach Torrey.

In den letzten Jahren haben Wolf ¹⁶⁵⁾ und Sholl ^{166, 167)} weitere verbesserte Modelle zur Berechnung von Spektraldichten in kristallinen Festkörpern vorgestellt. Wie Budde ¹⁰⁾ gezeigt hat, unterscheiden sich die mit den verschiedenen Ansätzen erhaltenen numerischen Werte nur geringfügig von der Spektraldichte nach Torrey. Wegen des für die verbesserten Theorien zu betreibenden hohen Rechenaufwandes wurde für die Berechnungen in dieser Arbeit das Torreysche Modell zugrunde gelegt.

Die Relaxationsraten für die Wechselwirkung des ^7Li -Kernspins mit den Elektronenspins der paramagnetischen Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen wurden ebenfalls mit der Spektraldichte nach Torrey berechnet. Die Werte für die gyromagnetischen Verhältnisse der Ionen konnten den ESR-Spektren entnommen werden:

$$\text{Mn}^{2+}: \quad \gamma = 1,76 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}\text{G}^{-1} \quad S = 5/2$$

$$\text{Cu}^{2+}: \quad \gamma = 1,90 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}\text{G}^{-1} \quad S = 1/2$$

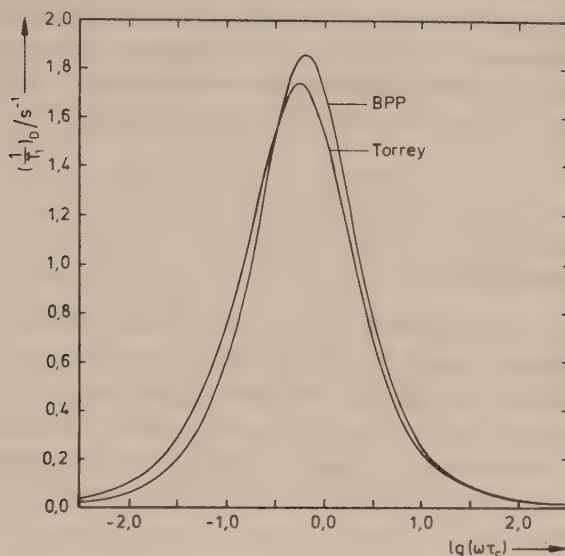


Abb. 5.2: Unter Verwendung der verschiedenen Spektraldichtemodelle nach BPP und nach Torrey berechnete Relaxationsraten $(1/T_1)_0$ des ${}^7\text{Li}$ -Kerns in LiCl in Abhängigkeit von $\lg(\omega_{L1} \tau_{CL1L1})$

Zur Berechnung der Spektraldichte nach Gleichung (5.25) wurden für die Häufigkeit f die jeweiligen Stoffmengenanteile an Mn^{2+} und Cu^{2+} der Proben, für die Gittersumme $Z = 115,63$ und für die Korrelationszeiten τ_{CLiMn} bzw. τ_{CLiCu} eingesetzt. Der Wert für die Gitterkonstante d bezieht sich immer auf die Temperatur des experimentell gefundenen Relaxationsmaximums. Mit den angegebenen Parametern und $d(290^\circ\text{C}) = 520 \text{ pm}$ ergibt sich beispielsweise für einen Mn^{2+} -Gehalt von 1020 ppm eine maximale Relaxationsrate $(1/T_1)_0^* = 3770 \text{ s}^{-1}$. Die Ergebnisse der Rechnungen für Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Zusätze sind in den Abschnitten 5.3.3 und 5.3.4 im Vergleich zu den experimentell ermittelten Relaxationsraten angegeben.

Die vergleichsweise großen Relaxationsraten des ${}^7\text{Li}$ -Kerns bei Zusätzen von Mn^{2+} - oder Cu^{2+} -Ionen weisen darauf hin, daß selbst Spuren paramagnetischer Fremdionen durch die Spin-Gitter-Relaxation aufgrund dipolarer Wechselwirkungen nachgewiesen werden können. So verursachen

Mn²⁺-Ionen mit einem Gehalt von 0,5 ppm eine maximale Relaxationsrate des ⁷Li-Kerns von 1,73 s⁻¹, was gerade dem Wert in reinem LiCl entspricht. Die maximale Relaxationsrate in reinem LiCl wird also durch einen Zusatz von nur 0,5 ppm MnCl₂ bereits verdoppelt.

5.1.6 Kreuzrelaxation

In einem Zwei-Spin-System besteht eine Kopplung zwischen den beiden Spin-Systemen *I* und *S*. Bei der Relaxation des Kernspins *I* wird daher nicht die gesamte Energie, die dem Relaxationsbeitrag $1/T_1^I$ in Gleichung (5.9) entspricht, an das Gitter abgeführt, sondern ein Teil der Energie wird dem Spin-System *S* zugeführt. Dieser Relaxationsbeitrag wird nach der Schreibweise von Abragam¹⁵⁰⁾ mit $1/T_1^{SI}$ bezeichnet (Kreuzrelaxationsterm):

$$\frac{1}{T_1^{SI}} = \frac{\gamma_I^2}{\gamma_S^2} \frac{\hbar^2}{S(S+1)} \left[-\frac{1}{12} J_0'(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_2'(\omega_I + \omega_S) \right] \quad (5.28)$$

Die Energieübertragung auf das Spin-System *S* bewirkt, daß die Besetzungszahlen der Energieniveaus der Spins *S* auch aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Bei einer Relaxation des Spin-Systems *S* über Dipol-Dipol-Wechselwirkung treten weitere Relaxationsbeiträge auf: $1/T_1^S$, $1/T_1^{SI}$ und $1/T_1^{IS}$. Diese sind analog zu denen des Spin-Systems *I*, und man erhält sie aus den Gleichungen (5.7), (5.9) und (5.28) durch Vertauschen der Indizes *I* und *S*.

Wenn man die Magnetisierung der Kerne *I* bzw. *S* in Magnetfeldrichtung mit $M_z(I)$ und $M_z(S)$ und die Gleichgewichtsmagnetisierung mit $M_z^0(I)$ bzw. $M_z^0(S)$ bezeichnet, gilt für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung¹⁵⁰⁾:

$$\frac{dM_z(I)}{dt} = -\left(\frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}}\right) \cdot [M_z(I) - M_z^0(I)] - \frac{1}{T_1^{IS}} \cdot [M_z(S) - M_z^0(S)] \quad (5.29)$$

Eine entsprechende Gleichung kann man auch für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung $M_z(S)$ aufstellen. Als Lösung der gekoppelten Diffe-

rentialgleichungen erhält man eine Summe aus zwei Exponentialtermen. Wie Oei ¹⁵⁸⁾ in seiner Dissertation gezeigt hat, sind die einzelnen Relaxationsraten, die in den Parametern der Exponentialterme enthalten sind, auf komplizierte Weise miteinander verknüpft.

Eine Vereinfachung des Systems ergibt sich beispielsweise dann, wenn die Magnetisierung der Spins S während der Relaxation der Kernspins I ständig im Gleichgewicht bleibt, also bei $M_z(S) = M_z^0(S)$. Aus Gleichung (5.29) geht hervor, daß der Magnetisierungsverlauf in dem Fall nur durch einen Exponentialterm zu beschreiben ist.

Wenn es sich bei dem Spin-System S um die Elektronenspins paramagnetischer Fremdionen handelt, dann wird der Gleichgewichtszustand durch die schnelle Relaxation der Elektronenspins erreicht. Die elektronischen Spin-Gitter-Relaxationsraten liegen im Bereich von 10^8 bis 10^{10} s^{-1} und sind damit um viele Zehnerpotenzen größer als die hier gemessenen Kernspin-Gitter-Relaxationsraten und als der Kreuzrelaxationsterm $1/T_1^{SI}$.

In reinem Lithiumchlorid sei das Spin-System I durch die ^7Li -Kerne und das Spin-System S überwiegend durch die ^{35}Cl -Kerne repräsentiert. Letztere können den Gleichgewichtszustand durch einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus, die Quadrupol-Relaxation, erreichen. Bei 550°C beträgt die experimentell bestimmte Relaxationsrate des ^{35}Cl -Kerns durch Quadrupol-Wechselwirkung in reinen LiCl -Kristallen $6,5 \text{ s}^{-1}$. Die Berechnung der Kreuzrelaxationsrate mit der Spektraldichte nach BPP ergibt $1/T_1^{SI} = 0,15 \text{ s}^{-1}$. Das Ergebnis zeigt, daß die Quadrupol-Relaxation der ^{35}Cl -Kerne schnell ist im Vergleich zur Kreuzrelaxation und daher ein ständiges Gleichgewicht für die Magnetisierung der ^{35}Cl -Kernspins angenommen werden kann.

Wie in Abschnitt 5.1.2 bereits erwähnt wurde, setzt sich die auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhende Relaxationsrate des ^7Li -Kerns unter der Voraussetzung $M_z(S) = M_z^0(S)$ aus den Beiträgen $1/T_1^I$ und $1/T_1^{II}$ zusammen (siehe Gleichung 5.10). Für die zeitliche Änderung der Magnetisierung ist dann nach Gleichung (5.29) ein exponentieller Verlauf zu erwarten. Dieser wird im Experiment in allen Proben mit Ausnahme der Cu^{2+} -Dotierungen auch beobachtet.

5.1.7 Kernspin-Gitter-Relaxation durch Quadrupol-Wechselwirkung

Kerne mit einer Kernspinquantenzahl $I \geq 1$ besitzen neben ihrem magnetischen Dipolmoment auch ein elektrisches Quadrupolmoment. Dieses kann mit einem zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten (abgekürzt EFG) in Wechselwirkung treten. In einem kubischen Kristall verursachen sowohl Gitterschwingungen als auch atomare Gitterfehler wie Leerstellen, Zwischengitterteilchen und Fremdionen elektrische Feldgradienten. Der durch solche Gitterfehler erzeugte EFG kann auf die Überschußladung der Fehler gegenüber dem ungestörten Gitter oder die von dem Fehler hervorgerufene Gitterverzerrung zurückgeführt werden ¹⁶⁸⁾.

Zeitliche Schwankungen des EFG, beispielsweise aufgrund von Platzwechselvorgängen der atomaren Gitterfehler, induzieren Übergänge zwischen den Kern-Energieniveaus mit den Wahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 und ermöglichen somit eine Spin-Gitter-Relaxation. Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 gehören zu Übergängen, bei denen sich die magnetische Quantenzahl um $\Delta M_I = \pm 1$ und $\Delta M_I = \pm 2$ ändert. Der Zentralübergang $M_I = 1/2 \leftrightarrow M_I = -1/2$ ist verboten, er hat die Wahrscheinlichkeit Null ¹⁶⁹⁾.

Wenn man die Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 von Kernen mit $I = 3/2$ durch einen kurzzeitigen Hochfrequenzimpuls um 180° aus der Gleichgewichtslage dreht (180° -Impuls), dann läßt sich die zeitliche Änderung der Magnetisierung $M_z(t)$ zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts nach Hubbard ¹⁶⁹⁾ durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$M_z^0 - M_z = 2 M_z^0 [c_1 \exp(-a_1 t) + c_2 \exp(-a_2 t)] \quad (5.30)$$

mit $c_1 = 1/5$ und $c_2 = 4/5$

$$a_1 = 2 W_1 = (1/T_1)_1 \quad \text{und} \quad a_2 = 2 W_2 = (1/T_1)_2$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 setzen sich aus dem Beitrag der Gitterschwingungen w_g und dem Beitrag der diffundierenden Gitterfehler w_i und w_2 zusammen, so daß sich aus Gleichung (5.30) ergibt:

$$\frac{M_z^0 - M_z}{M_z^0} = 2 \exp(-2w_g t) \cdot \left[\frac{1}{5} \exp(-2w_1 t) + \frac{4}{5} \exp(-2w_2 t) \right] \quad (5.31)$$

Der Beitrag der Gitterschwingungen w_g zur Relaxationsrate ist nach van Kranendonk¹⁷⁰⁾ von der Larmorfrequenz ω_L unabhängig und hat eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$2 w_g = (1/T_1)_g = \alpha + \beta T^2 \quad (5.32)$$

α und β sind kristallspezifische Konstanten. Den Gitterschwingungsanteil $(1/T_1)_g$ erhält man aus Messungen von T_1 an reinen Kristallen, in denen keine anderen Beiträge zur Spin-Gitter-Relaxation auftreten.

Nach Gleichung (5.30) ist für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung bei Quadrupol-Wechselwirkung eine Funktion, die aus der Summe zweier Exponentialterme besteht, zu erwarten. Die logarithmische Auftragung $\ln(M_z^0 - M_z)$ in Abhängigkeit von der Zeit weist dann zwei lineare Bereiche auf. Alle T_1 -Messungen am Kern ^{35}Cl dieser Arbeit zeigten ein solches Magnetisierungsverhalten. Bei den Messungen der mit MgCl_2 und MnCl_2 dotierten Proben war der Bereich bei größeren Zeiten mit der kleineren Steigung besser zu bestimmen (siehe auch Abschnitt 5.2.3). In diesem Bereich gilt für den diffusionsbedingten Anteil der Relaxationsrate¹⁷¹⁾:

$$\frac{1}{T_1} = 2 w_2 \quad (5.33)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 sind proportional zu den Spektraldichten. Mit $J_1(\omega_L) = J_2(\omega_L) = J(\omega_L)$ ¹⁷²⁾ gilt:

$$w_1 = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot J(\omega_L) \quad (5.34)$$

$$w_2 = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot J(2\omega_L) \quad (5.35)$$

mit e : Elementarladung
 Q : Kernquadrupolmoment

Die Spektraldichten beziehen sich auf die zeitlichen Schwankungen des EFG, die durch die Diffusion der atomaren Gitterfehler hervorgerufen werden. Für die Spektraldichten gelten die gleichen Ansätze, wie sie bereits zur Berechnung der Spektraldichten für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den Abschnitten 5.1.4 und 5.1.5 erläutert wurden. Wenn für die Korrelationsfunktion der einfache exponentielle Ansatz nach BPP angenommen wird, erhält man analog zu Gleichung (5.19):

$$J(\omega_L) = B \cdot \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \quad (5.36)$$

Dabei ist τ_c die den Platzwechselprozeß der Gitterfehler charakterisierende Korrelationszeit. Sie ist mit der Sprungfrequenz ν_f der Gitterfehler verknüpft: $1/\tau_c = \nu_f$. Die Konstante B enthält die Intensität der Quadrupol-Wechselwirkung in Form eines quadratischen Mittelwertes und kann mit Hilfe eines einfachen Punktladungsmodells näherungsweise abgeschätzt werden¹⁶⁸⁾. Bei diesem Modell werden die atomaren Gitterfehler als punktförmige Ladungen aufgefaßt, deren Wertigkeit von der des Grundgitters abweicht. In die Rechnung geht neben dem Fehlstellengehalt x_f der kleinste Abstand a ein, den die Fehlstelle zu dem betrachteten Kern mit dem Quadrupolmoment Q einnehmen kann:

$$B = \frac{8\pi}{5} \cdot \frac{e^2 (1 - \bar{g}^\infty)^2 p^2}{a^3} \cdot \frac{4x_f}{d^3} \quad (5.37)$$

Mit $4x_f/d^3$ ist die Anzahl der Gitterfehler in einer Elementarzelle der Kantenlänge d in einem NaCl-Gitter bezeichnet. $\bar{g}^\infty$ ist der Sternheimer-Faktor, p ein Polarisationsfaktor, für den gilt: $p = (2\epsilon_r + 3) / 5\epsilon_r$ (ϵ_r : Dielektrizitätszahl).

Die Funktion w_2 in Gleichung (5.35) erreicht ihren maximalen Wert bei $\omega_L \tau_c = 0,5$. Mit Hilfe der Gleichungen (5.33) bis (5.37) läßt sich nun eine durch Quadrupol-Wechselwirkung verursachte maximale Relaxationsrate $(1/T_1)^*$ abschätzen:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^* = \frac{8\pi}{15} \cdot \frac{e^4 Q^2}{\hbar^2} \cdot \frac{(1 - \bar{g}^\infty)^2 p^2}{a^2 d^3} \cdot \frac{x_f}{\omega_L} \quad (5.38)$$

Demnach ist die maximale Relaxationsrate proportional zum Fehlstellen-gehalt x_f und umgekehrt proportional zur Larmorfrequenz ω . Bei einem Vergleich von experimentell bestimmten Werten mit $(1/T_1)^*$ ist wegen des stark vereinfachenden Punktladungsmodells nur eine Übereinstimmung innerhalb der Größenordnung zu erwarten.

Im folgenden wird die maximale Relaxationsrate $(1/T_1)^*$, die von Punktfehlern auf Li^+ -Gitterplätzen hervorgerufen wird, für die Kerne ^{35}Cl und ^7Li in LiCl nach Gleichung (5.38) berechnet. Mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Konstanten ergibt sich für den ^{35}Cl -Kern bei einer Meßfrequenz von 21,67 MHz und mit $\epsilon_r = 11,9$ ⁵⁸⁾, $p = 0,450$, $d(120^\circ\text{C}) = 516$ pm, $a = d/2$ und $x_f = 100$ ppm: $(1/T_1)^* = 64$ s⁻¹.

Eine entsprechende Abschätzung für den ^7Li -Kern bei 15 MHz liefert mit $a = d/\sqrt{2}$: $(1/T_1)^* = 3 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹. Dieser Wert ist klein gegenüber der durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachten Relaxationsrate von $(1/T_1)_D^* = 1,73$ s⁻¹. Der Vergleich liefert eine Bestätigung dafür, daß die Relaxation des ^7Li -Kerns in LiCl nicht durch Quadrupol-Wechselwirkung beeinflusst wird, sondern ausschließlich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

5.1.8 Statische Linienbreite

Atomkerne erfahren in einem äußeren Magnetfeld B_0 zusätzliche lokale Magnetfelder in der Größenordnung von einigen Gauß, die von den unterschiedlichen Orientierungen benachbarter Kerne mit magnetischen Dipolmomenten verursacht werden und von Kern zu Kern verschieden sein können. Dadurch erhält man eine Verteilung der lokalen Magnetfelder. Das beobachtete Absorptionssignal entsteht durch Überlagerung aller Einzelabsorptionen. Es ist somit durch eine bestimmte Breite charakterisiert, die die Verteilung der lokalen Magnetfelder am Kernort widerspiegelt und bei starrer Anordnung der Kerne im Gitter als *statische Linienbreite* ΔB^0 bezeichnet wird.

Der Verlauf des Absorptionssignals läßt sich theoretisch nicht ableiten, nur die Momente des Signals können berechnet werden. Das 2. Moment M_2^0 ist nach Van Vleck¹⁷³⁾ bei bekannter Linienformfunktion des Absorptionssignals $g(B)$ definiert durch:

$$M_2^0 = \overline{(B - B_0)^2} = \int (B - B_0)^2 g(B) dB \quad (5.39)$$

Wenn ein Kristall Kerne mit den Kernspins I und S enthält, hängt das 2. Moment der Kerne mit dem Spin I von den dipolaren Wechselwirkungen der Kernspins I untereinander sowie von der Wechselwirkung mit den Kernspins S ab:

$$M_2^0(I) = \overline{(B - B_0)_{II}^2} + \overline{(B - B_0)_{IS}^2} \quad (5.40)$$

Für die einzelnen Terme gilt nach Van Vleck¹⁷³⁾ für eine polykristalline Substanz:

$$\overline{(B - B_0)_{II}^2} = \frac{3}{5} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r_{II}^3} I(I+1) \sum_i r_{iI}^{-6} \quad (5.41)$$

$$\overline{(B - B_0)_{IS}^2} = \frac{4}{15} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r_{IS}^3} S(S+1) \sum_s r_{sI}^{-6} \quad (5.42)$$

Für eine gaußförmige Absorptionslinie besteht zwischen dem Wendepunktsabstand ΔB^0 eines beobachteten Signals und dem 2. Moment folgender Zusammenhang:

$$\Delta B^0 = 2 \sqrt{M_2^0} \quad (5.43)$$

Zur Berechnung des 2. Moments des ${}^7\text{Li}$ -Kerns in LiCl werden die Beiträge für die Wechselwirkung ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ nach Gleichung (5.41) und die Beiträge für die Wechselwirkungen ${}^7\text{Li}$ - ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ - ${}^{35}\text{Cl}$ und ${}^7\text{Li}$ - ${}^{37}\text{Cl}$ nach Gleichung (5.42)

Tab. 5.2: Einzelne Beiträge zum 2. Moment M_2^0 des ${}^7\text{Li}$ -Absorptions-signals aus den Wechselwirkungen des ${}^7\text{Li}$ -Kerns mit den Kernen ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{35}\text{Cl}$ und ${}^{37}\text{Cl}$. Angegeben ist außerdem die aus dem gesamten 2. Moment berechnete statische Linienbreite ΔB^0 und im Vergleich dazu die bei 25 °C experimentell bestimmte Linienbreite ΔB_{exp}^0 .

Wechselwirkung	M_2^0/G^2	$\Delta B^0/\text{G}$	$\Delta B_{\text{exp}}^0/\text{G}$
${}^7\text{Li} - {}^6\text{Li}$	0,004		
${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$	1,569		
${}^7\text{Li} - {}^{35}\text{Cl}$	0,132		
${}^7\text{Li} - {}^{37}\text{Cl}$	0,029		
Gesamt	1,734	2,634	$4,0 \pm 0,2$

berücksichtigt. Mit den Konstanten aus Tabelle 5.1 und den in den Gleichungen (5.21) angegebenen Gittersummen ergeben sich die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte. Aus der Summe der einzelnen Beiträge wird nach Gleichung (5.43) die statische Linienbreite des ${}^7\text{Li}$ -Kerns zu $\Delta B^0 = 2,63 \text{ G}$ berechnet. Im Vergleich dazu wurde experimentell eine statische Linienbreite von $\Delta B_{\text{exp}}^0 = (4,0 \pm 0,2) \text{ G}$ bei $T = 25 \text{ °C}$ gefunden.

Da die magnetischen Momente der Elektronenspins etwa um einen Faktor 10^3 größer sind als die magnetischen Kernmomente, existieren in der Umgebung paramagnetischer Fremdionen starke lokale Magnetfelder. Diese können die Größenordnung des von außen angelegten Magnetfeldes erreichen. Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen erzeugen beispielsweise Magnetfelder von 1,0 bzw. 0,3 T am Ort eines Li^+ -Kerns, der sich im Abstand der Gitterkonstanten d von dem Ion befindet. Im Vergleich dazu hat das äußere Magnetfeld bei den hier durchgeführten Kernresonanz-Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern bei einer Resonanzfrequenz von 15 MHz eine Größe von $B_0 = 0,91 \text{ T}$.

Bei einem Zusatz paramagnetischer Fremdionen in LiCl -Kristalle ist aufgrund der Wechselwirkung zwischen den ${}^7\text{Li}$ -Kernspins und den Elektronenspins eine Verbreiterung der Absorptionslinie zu erwarten ¹⁷³⁾. Die

statische Linienbreite des ${}^7\text{Li}$ -Kerns kann für diese Wechselwirkung auf einfache Weise nach den Gleichungen (5.42) und (5.43) berechnet werden, wobei die Parameter für den Elektronenspin des paramagnetischen Ions einzusetzen sind. Dann ergibt sich beispielsweise für einen Stoffmengenanteil von 216 ppm MnCl_2 in LiCl : $\Delta B^0 = 66,0$ G. In den Abschnitten 5.5.3 und 5.5.4 wird gezeigt, daß im Gegensatz dazu die experimentell bestimmten statischen Linienbreiten bei Zusätzen von Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen ebenso groß sind wie in reinem LiCl .

5.1.9 Linienverschmälnerung

Bei erhöhter Temperatur nimmt die Breite der Absorptionslinien ab. Die Verschmälnerung der Linie ist auf die mit steigender Temperatur zunehmenden Platzwechselvorgänge der Teilchen im Kristall zurückzuführen. Dadurch erfahren die Kernspins während ihrer Lebensdauer mehrere verschiedene lokale Magnetfelder. Das an einem Kern effektiv wirksame Magnetfeld entsteht aus einer Mittelung über die einzelnen lokalen Felder. Bei einer symmetrischen Verteilung dieser Felder um B_0 wird die Dispersion der Einzelabsorptionen um so kleiner, je größer die Zahl der verschiedenen, während der Kernspinlebensdauer erfahrenen Felder ist; die Breite der Absorptionslinie nimmt ab. Dieser Vorgang wird nach Bloembergen, Purcell und Pound ¹⁶¹⁾ *Bewegungsverschmälnerung* genannt.

In einem Zwei-Spin-System besteht im Bereich der Linienverschmälnerung folgender Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmbaren Breite ΔB der Absorptionslinie eines Kerns mit dem Spin I und der Korrelationszeit τ_c :

$$\begin{aligned}
 (\Delta B)^2 = (a \cdot b)^2 \frac{2}{\pi} & \left[\overline{(B - B_0)_{11}^2} \cdot \arctan\left(\frac{2g_1 \Delta B}{a \cdot b} \tau_{c11}\right) \right. \\
 & \left. + \overline{(B - B_0)_{12}^2} \cdot \arctan\left(\frac{2g_1 \Delta B}{a \cdot b} \tau_{c12}\right) \right] \quad (5.44)
 \end{aligned}$$

Die Korrelationszeiten τ_c sind über die Beziehungen (5.14) und (5.15) mit den Sprungfrequenzen der Teilchen verknüpft. Der Wert des Produktes $a \cdot b$ ist von der Linienform des Absorptionssignals abhängig. Für gaußförmige Linien, wie sie im Bereich der statischen Linienbreite ΔB^0 beobachtet werden, beträgt $a \cdot b = 2$. Für lorentzförmige Linien, die nach der Verschmälerung auftreten, gilt $a \cdot b = 1,15$. Im Bereich der Verschmälerung selbst wird ein kontinuierlicher Übergang von einer Gauß- in eine Lorentzform erwartet. Daraus ergibt sich nach Budde ¹⁰⁾ für den Linienformfaktor $a \cdot b$:

$$a \cdot b = 1,135 + 0,87 (\Delta B / \Delta B^0) \quad (5.45)$$

Da die Korrelationszeit τ_c mit der Sprungfrequenz der Teilchen verknüpft ist, kann aus der beobachteten Linienverschmälerung die Sprungfrequenz der Gitterbausteine ermittelt werden. In LiCl gilt für die Korrelationszeiten unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten nach den Gleichungen (5.16) und (5.17):

$$\frac{1}{\tau_{cLiLi}} \approx \nu_{Li} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau_{cLiCl}} \approx 0,7 \cdot \nu_{Li} \quad (5.46)$$

Um die beiden Arcustangens-Terme in Gleichung (5.44) zusammenfassen zu können, wird vereinfachend angenommen ¹⁷⁴⁾:

$$\frac{1}{\tau_{cLiLi}} = \frac{1}{\tau_{cLiCl}} = 0,85 \cdot \nu_{Li} \quad (5.47)$$

Wenn man für das Absorptionssignal im Bereich der statischen Linienbreite eine Gaußform annimmt, folgt aus den Gleichungen (5.40), (5.43) und (5.44):

$$\tau_{cLiLi} = \frac{a \cdot b}{2 \nu_{Li} \Delta B} \cdot \tan \left[\frac{2\pi}{(a \cdot b)^2} \left(\frac{\Delta B}{\Delta B^0} \right)^2 \right] \quad (5.48)$$

Aus den experimentell ermittelten Linienbreiten ΔB und ΔB^0 der ^7Li -Resonanzlinie läßt sich dann mit Hilfe der Gleichungen (5.45), (5.47) und (5.48) die Sprungfrequenz ν_{Li} der Li^+ -Ionen berechnen.

5.2 Durchführung der Messungen

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Durchführung der Kernresonanz-Experimente. Nach der Beschreibung der Meßanordnungen wird kurz das Verfahren zur Bestimmung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit vorgestellt. Anschließend wird die Auswertung bei nicht-exponentiellen Magnetisierungsverläufen erläutert.

5.2.1 Apparativer Aufbau

Die Messungen der Absorptionslinienbreite wurden mit einem Kernresonanz-Spektrometer DP 60 der Firma Varian bei einer Meßfrequenz von ca. 15 MHz durchgeführt. Bei konstanter Magnetfeldstärke wird die Frequenz zeitlich linear über den Resonanzbereich variiert. Durch differentielle Abtastung der Absorptionssignale wird die differenzierte Linienform erhalten. Als Meßgröße bestimmt man hieraus den Wendepunktsabstand der Linie, der als Linienbreite ΔB bezeichnet wird. Die Signale werden mit einem Mittelwertbildner 1020A der Firma Nicolet registriert. Dieser ermöglicht durch Aufsummierung mehrerer einzelner Signale eine Verbesserung der Signal/Rausch-Verhältnisse. Einzelheiten zur Durchführung der Messungen und zum Aufbau der Probenköpfe sind in den Arbeiten von Budde ¹⁰⁾ und Upschulte ¹⁷⁴⁾ beschrieben.

Zur Bestimmung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 stand ein Impulsspektrometer B-KR 321 s der Bruker-Physik AG (Karlsruhe) zur Verfügung. Die Messungen bei einer Feldstärke von 0,91 T (^7Li bei 15 MHz) wurden in einem Elektromagneten mit Eisenkern der Firma Bruker durchgeführt, diejenigen bei einer Feldstärke von 5,2 T (^{35}Cl bei 21,67 MHz) in einem Kryomagneten der Firma Oxford Instruments.

Ein Prinzipschaltbild der Meßanordnung zeigt Abbildung 5.3. Durch das Zusammenwirken von Frequenzgenerator, Impulsgenerator und Modulator werden Hochfrequenzimpulse erzeugt, deren Abstände und Impulsdauern frei gewählt werden können. Die Impulse werden im Leistungsverstärker auf etwa 1 kV verstärkt und über eine Spule, die als Sende- oder

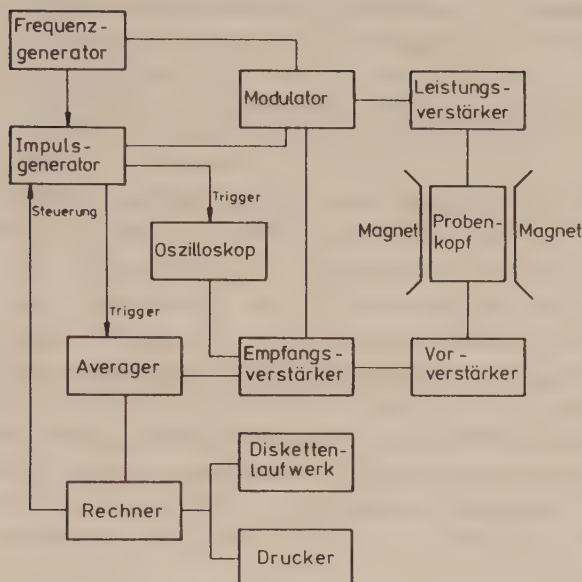


Abb. 5.3: Prinzipschaltbild der NMR-Meßanordnung zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Empfangsspule geschaltet sein kann, auf die sich in einem Magnetfeld befindende Probe eingestrahlt. Die Hochfrequenz stört die Gleichgewichtseinstellung der Kernspins in der Probe. Die Relaxation der Kernspins induziert in der Spule eine Spannung, die durch einen rauscharmen Vorverstärker und einen breitbandigen Empfangsverstärker verstärkt wird. Nach phasenempfindlicher Gleichrichtung kann das Signal direkt mit einem Oszilloskop oder mit einem Vielkanal-Mittelwertbildner (Nicolet 1170-Averager) beobachtet werden. In dem Mittelwertbildner wird das Signal digitalisiert und in 1024 Kanälen mit einer minimalen Kanalbreite von 1 μ s aufsummiert. Nach der Übertragung der Daten auf einen Kleinrechner CBM 4032 (Commodore GmbH) übernimmt der Rechner die weitere Datenverarbeitung. In der Regel werden etwa 10 Kanäle ausgewählt, um an verschiedenen Stellen des Signals die Spin-Gitter-Relaxationszeiten zu

berechnen. Aus diesen Werten erhält man einen gemittelten Wert für T_1 . Der Rechner hat außerdem die Aufgabe, die Impulsabfolge während einer Messung vollautomatisch zu steuern. Eine detaillierte Beschreibung über den Rechner-gesteuerten Teil der T_1 -Messungen kann in Referenz 92) nachgelesen werden. Ausführungen über die Meßmethodik findet man beispielsweise bei Farrar und Becker¹⁷⁵⁾.

Da die T_1 -Messungen im Kryo- und im Eisenmagneten durchgeführt wurden, mußten verschiedene Probenköpfe benutzt werden. Wegen der unterschiedlichen Feldrichtungen der beiden Magnete ist die Lage der Sende- bzw. Empfangsspulen in den Probenköpfen verschieden. Während die Spule in dem Probenkopf für den Eisenmagneten vertikal zwischen den Polschuhen des Magneten steht, ist sie in dem Probenkopf für den Kryomagneten horizontal angeordnet. Dies bedingt auch eine unterschiedliche Geometrie der Meßproben (siehe Abschnitt 3.4). Aufbau und Funktionsweise der Probenköpfe sind in den Dissertationen von Henke¹⁴⁾ und Oei¹⁵⁸⁾ ausführlich beschrieben.

5.2.2 Messung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1

Zur Bestimmung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit gibt es eine Reihe möglicher Verfahren¹⁷⁶⁾. Sie beruhen auf dem Prinzip, die Gleichgewichtsbesetzung der Kern-Energieniveaus durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes zu beobachten. In dieser Arbeit wurde die $180^\circ, t, 90^\circ$ -Methode benutzt.

Die in Richtung des äußeren Magnetfeldes (z -Richtung) ausgebildete Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 wird mit einem Impuls bestimmter Länge um 180° in die negative z -Richtung gedreht (180° -Impuls). Das Kernspin-System strebt daraufhin wieder dem Gleichgewichtszustand entgegen. Nach einer Verzögerungszeit t zwischen 180° - und 90° -Impuls wird die Magnetisierung $M_z(t)$ mit einem 90° -Impuls in die x, y -Ebene geklappt. In der Empfangsspule wird eine Spannung induziert, die der Größe von M_z proportional ist. Nachdem das System die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder erreicht hat, kann das Experiment mit einer neuen $180^\circ, t, 90^\circ$ -

Impulsfolge wiederholt werden. Bei einer schrittweisen Verlängerung der Verzögerungszeit t zwischen 180° - und 90° -Impuls wird die Magnetisierung M_z als Funktion der Zeit gemessen.

Wenn das zeitliche Verhalten der Magnetisierung einem Zeitgesetz erster Ordnung gehorcht, läßt sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 mit Hilfe von Gleichung (5.6) leicht berechnen. Im nächsten Abschnitt wird die Bestimmung der Relaxationszeit bei einem nicht einfach-exponentiellen Magnetisierungsverlauf erläutert.

5.2.3 Auswertung bei nicht-exponentiellem Magnetisierungsverlauf

In Abschnitt 5.1.7 wurde bereits erwähnt, daß viele T_1 -Messungen dieser Arbeit einen Magnetisierungsverlauf zeigten, der durch die Summe zweier Exponentialterme beschrieben werden konnte. Nach Gleichung (5.30) ist die zeitliche Änderung der Magnetisierung nach einem 180° -Impuls durch folgende Funktion gegeben:

$$M_z^0 - M_z = 2 M_z^0 [c_1 \exp(-a_1 t) + c_2 \exp(-a_2 t)] \quad (5.49)$$

Die Parameter c_1 und c_2 sind Faktoren, mit denen die Exponentialterme gewichtet werden; die Parameter a_1 und a_2 entsprechen zwei verschiedenen Relaxationsraten, die im folgenden mit $(1/T_1)_{\text{steil}}$ und $(1/T_1)_{\text{flach}}$ bezeichnet werden.

Zur Bestimmung der Parameter a_1 , a_2 , c_1 und c_2 in Gleichung (5.49) wurde ein Fit-Programm erstellt, das die Funktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Meßwerte $M_z^0 - M_z$ anpaßt. Die für die Anpassung verwendeten Unterprogramme CURFIT, FCHISQ und MATINV sind in abgewandelter Form dem Buch von Bevington¹⁷⁷⁾ entnommen und dort ausführlich beschrieben, so daß hier nicht näher darauf eingegangen wird.

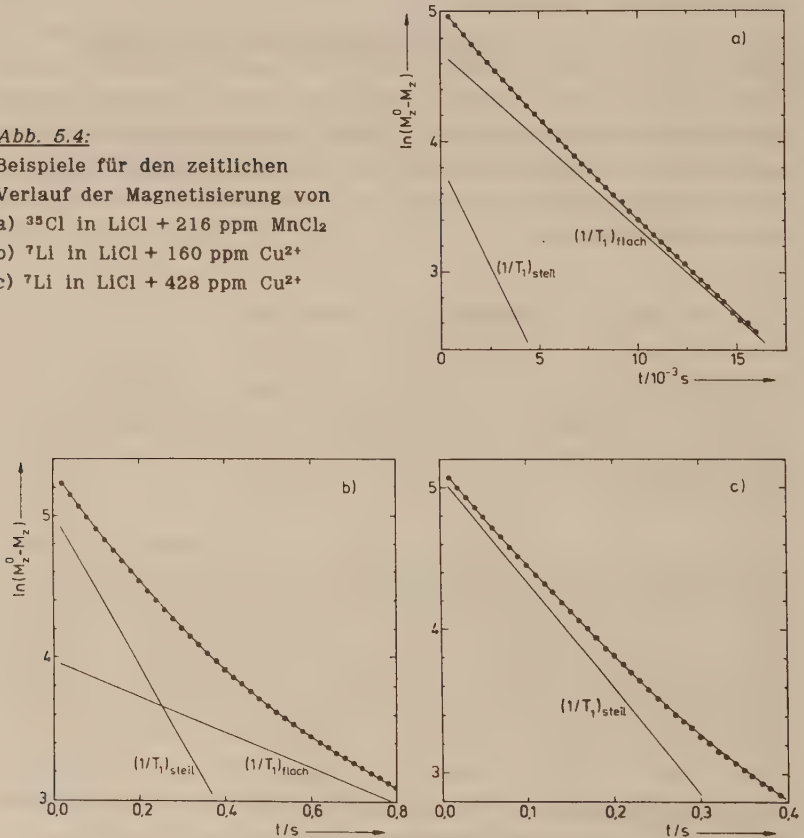
Im allgemeinen waren 35 bis 40 Wertepaare $M_z^0 - M_z = f(t)$ vorhanden. Nach der Vorgabe von Startwerten für a_1 , a_2 , c_1 und c_2 wurden die

Parameter so lange variiert, bis die Funktion Chi-Quadrat, die ein Maß für die Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten ist, ein Minimum erreichte. Ein gemittelter Wert für $(1/T_1)_{\text{steil}}$ oder $(1/T_1)_{\text{flach}}$, der zusammen mit der zugehörigen Temperatur einen Meßpunkt darstellte (siehe Abbildungen in den Abschnitten 5.3 und 5.4), ergab sich aus etwa 10 Fit-Prozeduren für verschiedene Kanäle.

Abb. 5.4 zeigt einige typische Magnetisierungsverläufe in der Form $\ln(M_z^0 - M_z)$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t . Die eingezeichneten Kurven sind nach Gleichung (5.49) mit den Parametern a und

Abb. 5.4:

- Beispiele für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung von
 a) ^{35}Cl in $\text{LiCl} + 216 \text{ ppm MnCl}_2$
 b) ^7Li in $\text{LiCl} + 160 \text{ ppm Cu}^{2+}$
 c) ^7Li in $\text{LiCl} + 428 \text{ ppm Cu}^{2+}$



c angepaßt worden. Die Geraden mit den Steigungen $(1/T_1)_{\text{steil}}$ und $(1/T_1)_{\text{flach}}$ ergeben sich durch Logarithmierung der einzelnen Exponentialterme. Bei einem qualitativen Vergleich fällt auf, daß die Geraden in den drei Bildern recht unterschiedlich verlaufen. In Abb. 5.4a hat der Exponentialterm, der die Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{flach}}$ enthält, das größere Gewicht. Bei einem solchen Magnetisierungsverlauf kann deshalb $(1/T_1)_{\text{flach}}$ mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden. Dieses Beispiel steht stellvertretend für alle T_1 -Messungen am Kern ^{35}Cl in den mit MgCl_2 und MnCl_2 dotierten LiCl -Proben.

Im Gegensatz dazu besaß in den Cu^{2+} -haltigen Proben stets der Term mit $(1/T_1)_{\text{steil}}$ das größere Gewicht. Dieser Fall ist in Abb. 5.4b,c gezeichnet. Für die weitere Auswertung wurde dann $(1/T_1)_{\text{steil}}$ benutzt.

Bei vielen T_1 -Messungen war das Verhältnis der Gewichtungsfaktoren c_1 und c_2 so groß, daß nur $(1/T_1)_{\text{steil}}$ zuverlässig bestimmt werden konnte (Abb. 5.4c). Dagegen ließen sich beispielsweise bei den T_1 -Messungen des ^7Li -Kerns bei 86 MHz in $\text{LiCl} + 160 \text{ ppm } \text{Cu}^{2+}$ beide Relaxationsraten $(1/T_1)_{\text{steil}}$ und $(1/T_1)_{\text{flach}}$ mit ähnlicher Genauigkeit ermitteln. Das Ergebnis dieser Auswertung wird in Abb. 5.5 gezeigt, in der beide Relaxationsraten als Funktion der Temperatur aufgetragen sind. Es ist deutlich zu sehen, daß der qualitative Verlauf der Relaxationsraten unabhängig davon ist, ob $(1/T_1)_{\text{steil}}$ oder $(1/T_1)_{\text{flach}}$ betrachtet wird. Bei beiden Raten ist ein ausgeprägtes Relaxationsmaximum bei etwa 200°C zu beobachten. Der wesentliche Unterschied in den Auftragungen $(1/T_1)_{\text{steil}}$ und $(1/T_1)_{\text{flach}}$ liegt in den Absolutwerten der Relaxationsmaxima. Wenn man die Maxima unterschiedlich dotierter Proben miteinander vergleichen will, ist deshalb eine einheitliche Auswertung aller Messungen mit $(1/T_1)_{\text{steil}}$ oder $(1/T_1)_{\text{flach}}$ vorzunehmen.

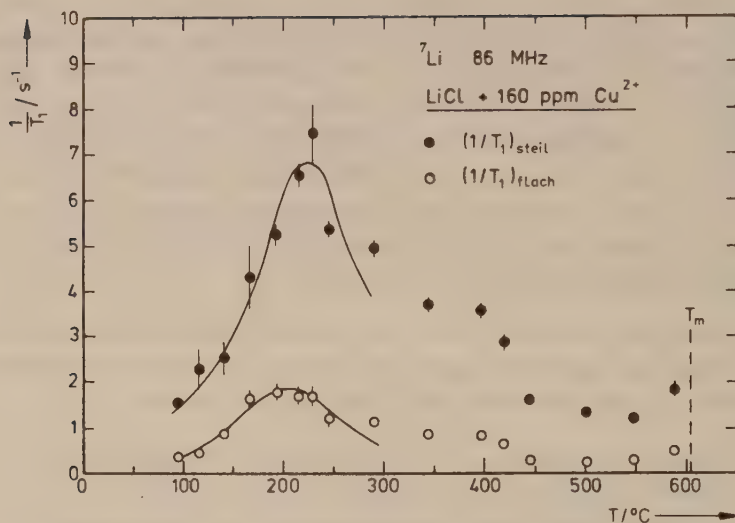


Abb. 5.5: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsraten $(1/T_1)_{steil}$ und $(1/T_1)_{flach}$ von 7Li in $LiCl + 160 \text{ ppm } Cu^{2+}$

5.3 Ergebnisse der T_1 -Messungen am Kern 7Li

Aus den Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit am Kern 7Li können Informationen über den Platzwechsel der Li^+ -Ionen in Lithiumchlorid gewonnen werden. In Abschnitt 5.3.1 werden zunächst die Ergebnisse der Messungen an reinem $LiCl$ vorgestellt. Über den Einfluß zugesetzter Fremdionen auf die Relaxation und Diffusion des 7Li -Kerns wird in den Abschnitten 5.3.2 bis 5.3.4 berichtet. Die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit erfolgten in der Regel bei 15 MHz und 0,907 T im Eisenmagneten. Der Magnetisierungsverlauf ließ sich mit Ausnahme der Cu^{2+} -haltigen Proben immer durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben.

5.3.1 T_1 von ${}^7\text{Li}$ in reinem LiCl

Die Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 des ${}^7\text{Li}$ -Kerns in reinem LiCl wurde im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C gemessen. Abb. 5.6 zeigt den Verlauf der Relaxationsrate $1/T_1$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden Proben 733 und 929, die aus unterschiedlichen LiCl -Chargen stammen (siehe Abschnitt 3.4). Auch andere Proben aus reinem Lithiumchlorid, die in der Abbildung nicht dargestellt sind, ergaben reproduzierbar den gleichen Verlauf der Relaxationsrate. Mit T_m ist die Schmelztemperatur von Lithiumchlorid bezeichnet. Die in Abb. 5.6 eingezeichnete Kurve gibt den mit einer Spektraldichte nach BPP rechnerisch angepaßten Verlauf der Relaxationsrate wieder. Die Relaxationsrate durchläuft mit steigender Temperatur ein Maximum, das bei einer Meßfrequenz von 15 MHz durch folgende Angaben charakterisiert wird *):

$$T^* = (546 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$$

$$(1/T_1)^* = (1,73 \pm 0,06) \text{ s}^{-1}$$

Das Relaxationsmaximum kann durch direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung diffundierender Li^+ -Ionen erklärt werden. Um dies zu zeigen, wird nun die experimentell bestimmte Relaxationsrate im Maximum mit dem auf der Grundlage von Dipol-Dipol-Wechselwirkung berechneten Absolutwert verglichen. Unter Verwendung der Spektraldichte nach Torrey wurde in Abschnitt 5.1.5 eine maximale Relaxationsrate von $(1/T_1)_D^* = 1,73 \text{ s}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert stimmt genau mit dem experimentellen Ergebnis überein. Die gute Übereinstimmung bestätigt, daß die Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kerns bei der Diffusion der Li^+ -Ionen ausschließlich über Dipol-Dipol-Wechselwirkung verläuft und mit der Spektraldichte nach Torrey sehr gut beschrieben wird.

Im Gegensatz dazu ergibt sich mit der Spektraldichte nach BPP eine maximale Relaxationsrate von $(1/T_1)^* = 1,86 \text{ s}^{-1}$, welche um 8 % größer ist als die experimentell bestimmte Rate (siehe Abschnitt 5.1.4). Die Abweichung liegt außerhalb der Fehlergrenzen des experimentellen Wertes. Sie

* Die Größen, die sich auf ein Maximum der Spin-Gitter-Relaxationsrate beziehen, werden im folgenden mit * gekennzeichnet.

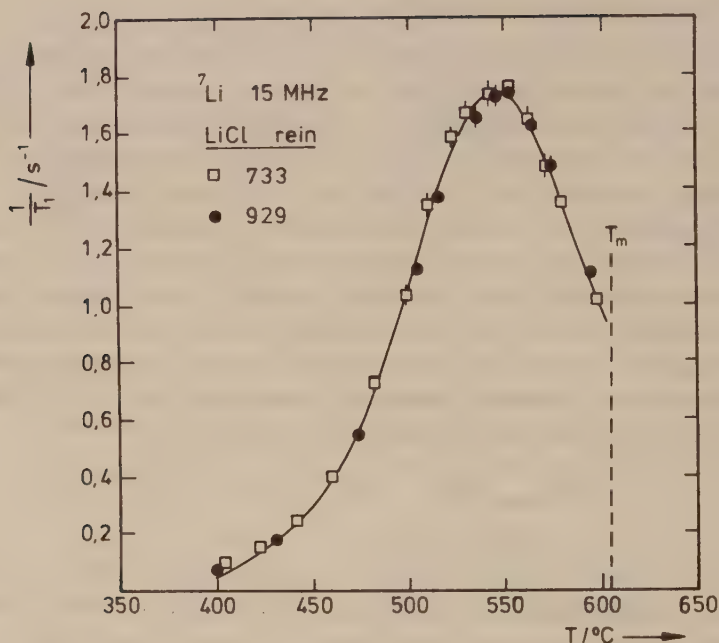


Abb. 5.6: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ${}^7\text{Li}$ in reinem LiCl (Proben 733 und 929)

läßt erkennen, daß die Spektraldichte nach BPP das Relaxationsverhalten des ${}^7\text{Li}$ -Kerns erwartungsgemäß nicht so gut wiedergibt wie die Spektraldichte nach Torrey.

Zur Berechnung der Sprungfrequenzen des Li^+ -Ions wird folgendermaßen verfahren: Die mit der Spektraldichte nach Torrey berechneten Relaxationsraten (siehe z. B. Abb. 5.2) werden normiert und gegen $\lg(\omega\tau_c)$ aufgetragen. Nachdem auch die experimentell erhaltenen Relaxationsraten normiert wurden, kann jedem zu einer bestimmten Temperatur gehörigen experimentellen Wert durch Vergleich mit der berechneten Kurve eine Korrelationszeit τ_{LiLi} zugeordnet werden. Auf diese Weise erhält man τ_c in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Korrelationszeit ist unter

Berücksichtigung von Korrelationseffekten nach Gleichung (5.14) mit der Sprungfrequenz des Li^+ -Ions ν_{Li} verknüpft:

$$\frac{1}{\tau_{\text{CLiLi}}} = 0,48 (\nu_{\text{Li}} + \nu_{\text{Li}}) \approx \nu_{\text{Li}} \quad (5.50)$$

Die so ermittelten Sprungfrequenzen ν_{Li} sind in Abb. 5.7 logarithmisch gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen in den beiden reinen Proben läßt sich über den gesamten Temperaturbereich durch eine Gerade beschreiben. Die Sprungfrequenzen können daher durch einen Arrhenius-Ansatz angepaßt werden:

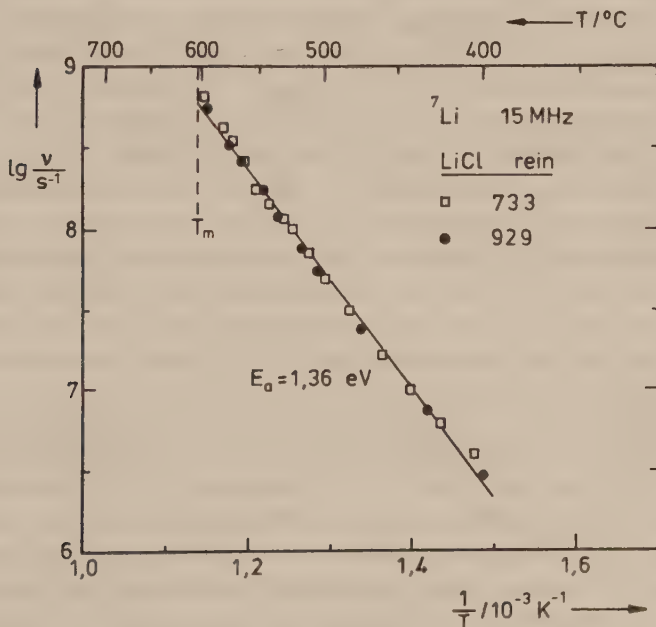


Abb. 5.7: Sprungfrequenzen ν_{Li} in reinem LiCl (Proben 733 und 929) aus T_1 -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\nu_{L1} = \nu'_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (5.51)$$

Aus der Steigung der Geraden $\lg \nu = f(1/T)$ kann die Aktivierungsenergie E_a für den Platzwechsel eines Li^+ -Ions berechnet werden: $E_a = (1,36 \pm 0,05)$ eV. Für die Li^+ -Sprungfrequenz ergibt sich:

$$\nu_{L1} = 3,9 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{-(1,36 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT}\right] \quad (5.52)$$

5.3.2 T_1 von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$

Die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit am ^7Li -Kern in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$ erfolgten an drei Proben mit Stoffmengenanteilen von 835, 173 und 91 ppm MgCl_2 . Abb. 5.8 zeigt den Verlauf der Relaxationsrate $1/T_1$ als Funktion der Temperatur. Wie in reinem Lithiumchlorid weisen auch die Relaxationsraten der dotierten Proben ein Maximum auf. Die Höhe des Maximums unterscheidet sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der in reinem LiCl . Unterschiedlich ist aber die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten. Das Maximum der Probe mit 835 ppm MgCl_2 ist gegenüber dem Maximum von reinem LiCl um 66°C zu tieferen Temperaturen verschoben ($T^* = 480^\circ\text{C}$). Die Relaxationsraten der kleineren Dotierungen weichen auf der Tieftemperaturflanke des Maximums von der reinen Probe ab. Die Daten der Relaxationsmaxima sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Die Ermittlung der Li^+ -Sprungfrequenzen geschah nach dem im vorigen Abschnitt 5.3.1 erläuterten Verfahren. In Abb. 5.9 sind die logarithmierten Sprungfrequenzen $\lg \nu_{L1}$ in Abhängigkeit von $1/T$ dargestellt. Der Verlauf der Sprungfrequenzen ist nicht linear; bei hohen Temperaturen nähern sich die Sprungfrequenzen denen der reinen Substanz, dies ist der Eigenfehlordnungsbereich. Bei tieferen Temperaturen, im Fremdfehlordnungsbereich, knicken die Sprungfrequenzen ab und sind deutlich höher als in reinem LiCl . Die erhöhten Sprungfrequenzen im Fremdfehlordnungsbereich sind dadurch zu erklären, daß bei der Dotierung mit zweiwertigen Kationen aus Gründen der Elektroneutralität im Gitter auch

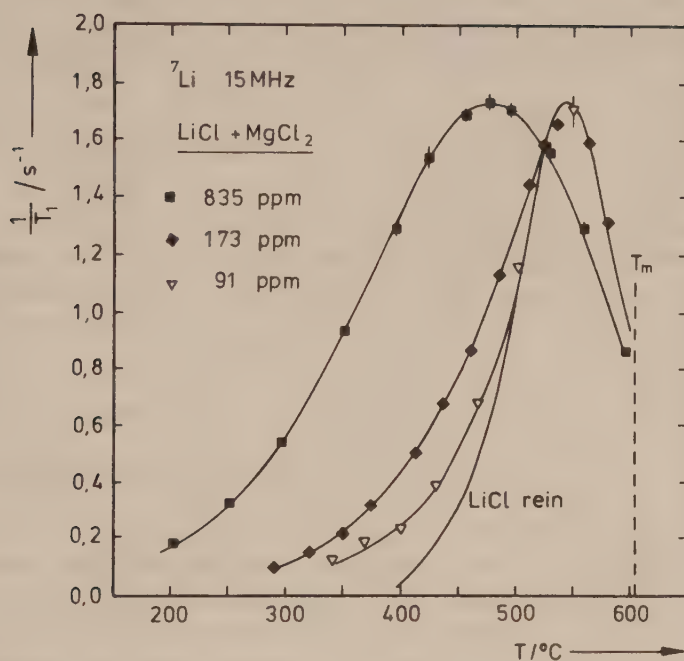


Abb. 5.8: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$

Tab. 5.3: Maximale Relaxationsraten $(1/T_1)^*$ und zugehörige Maximumtemperaturen T^* für LiCl -Proben mit verschiedenen MgCl_2 -Stoffmengenanteilen x_{Mg} , gemessen am ^7Li -Kern bei 15 MHz

$x_{\text{Mg}} / \text{ppm}$	$T^* / ^\circ\text{C}$	$(1/T_1)^* / \text{s}^{-1}$
835 ± 60	480 ± 5	$1,73 \pm 0,06$
173 ± 12	542 ± 3	$1,68 \pm 0,06$
91 ± 6	546 ± 3	$1,72 \pm 0,06$

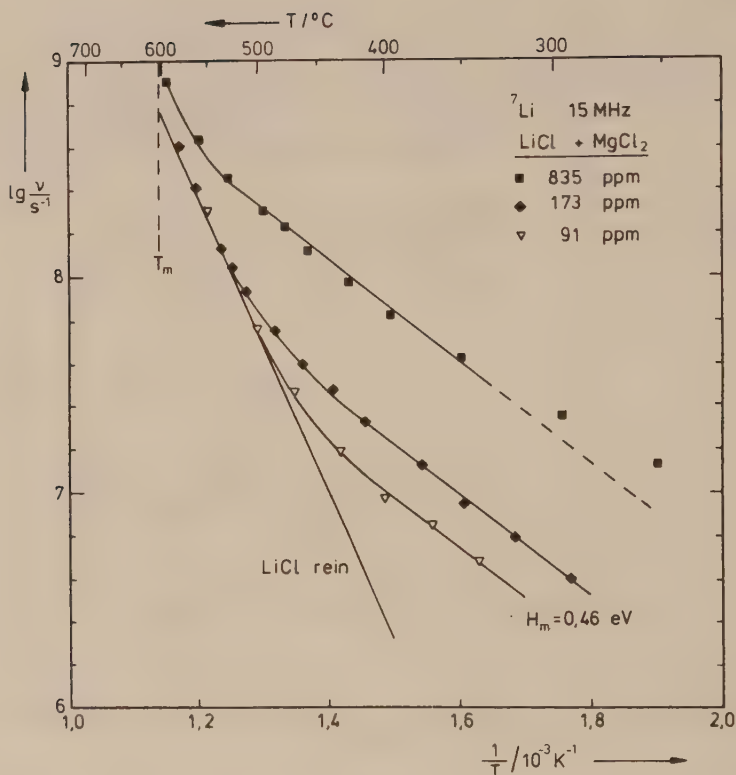


Abb. 5.9: Sprungfrequenzen ν_{Li} in LiCl rein und LiCl + MgCl₂ aus T_1 -Messungen am ^7Li -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

Kationenleerstellen entstehen. Bei einer Wanderung der Li^+ -Ionen über Kationenleerstellen nimmt die Sprungfrequenz der Li^+ -Teilchen mit steigender Zahl an freien Leerstellen zu. Dieses Verhalten äußert sich in Abb. 5.9 darin, daß die Li^+ -Sprungfrequenz beispielsweise bei einer Temperatur von 400 °C um so größer ist, je höher der MgCl₂-Gehalt der Probe ist.

Im Fremdfehlordnungsbereich läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen in den dotierten Proben jeweils durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben; es gilt:

$$\nu_{L1} = \nu'_0 \cdot \exp(-H_{\text{L}}/kT) \quad (5.53)$$

Mit H_{L} ist die Schwellenenergie für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen bezeichnet. Für die unterschiedlichen MgCl_2 -Zusätze ergibt sich im Fremdfehlordnungsbereich übereinstimmend eine Schwellenenergie von $H_{\text{L}} = (0,46 \pm 0,04) \text{ eV}$.

5.3.3 T_1 von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$

Der Einfluß der Mn^{2+} -Ionen auf die Kernspin-Gitter-Relaxation wurde an vier Proben mit MnCl_2 -Stoffmengenanteilen von 1020, 216, 87 und 44 ppm untersucht. Um die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate zu überprüfen, erfolgten die T_1 -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern nicht nur bei einer Resonanzfrequenz von 15 MHz, sondern zusätzlich an der Probe mit 1020 ppm MnCl_2 auch bei 86 MHz.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate bei 15 MHz in den drei Proben mit geringerem MnCl_2 -Zusatz zeigt Abb. 5.10. Der Verlauf der Relaxationsrate in $\text{LiCl} + 1020 \text{ ppm MnCl}_2$ ist in Abb. 5.11 für die Messungen bei 15 und 86 MHz aufgetragen. In allen Fällen durchläuft die Relaxationsrate ein Maximum, dessen Höhe bei gleicher Resonanzfrequenz proportional zum MnCl_2 -Gehalt ist. Das Maximum verschiebt sich mit steigendem MnCl_2 -Gehalt zu tieferen Temperaturen. Die maximalen Relaxationsraten $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$ und die zugehörigen Temperaturen T^* sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Unter der Annahme, daß die Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kernspins durch Dipol-Wechselwirkung mit dem Elektronenspin des Mn^{2+} -Ions verursacht wird, kann die maximale Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{D}}^*$ berechnet und mit den experimentell ermittelten Raten $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$ verglichen werden. Für die

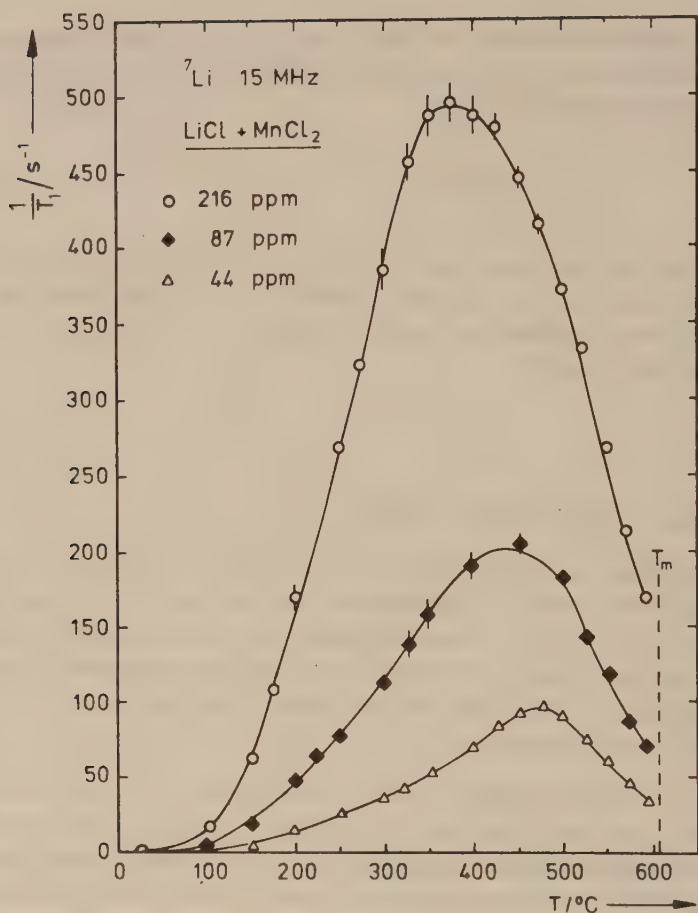


Abb. 5.10: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ bei 15 MHz

Berechnung der Relaxationsraten wird auf Abschnitt 5.1.5 verwiesen. Die mit der Spektraldichte nach Torrey berechneten $(1/T_1)_D^*$ -Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.4 aufgeführt. Der Vergleich ergibt, daß die theoretischen Werte bei allen Dotierungen um ca. einen Faktor 1,6 größer sind als die experimentellen Relaxationsraten.

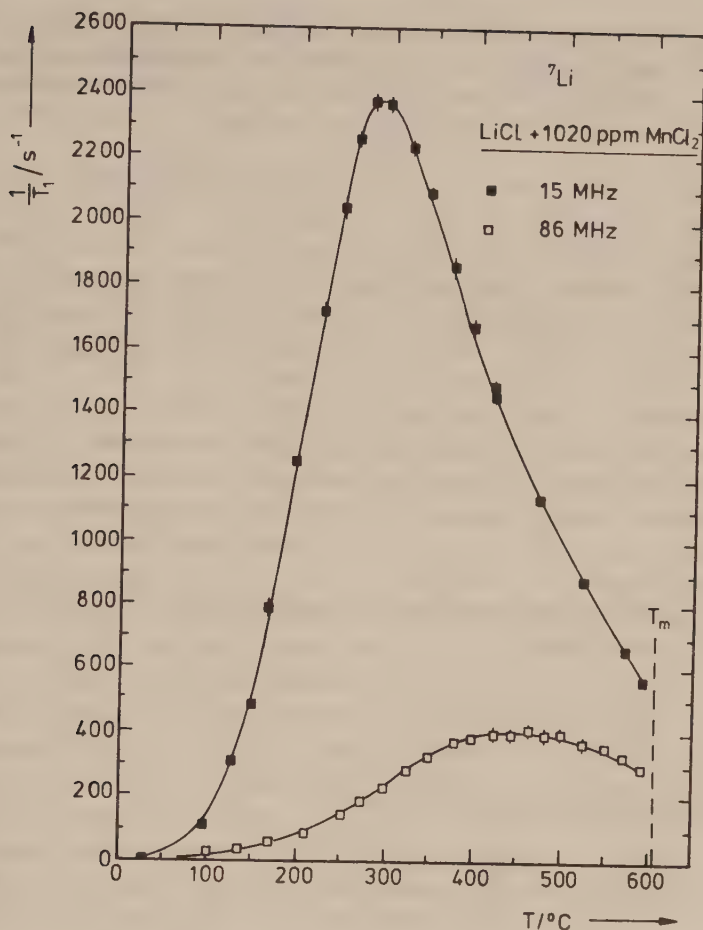


Abb. 5.11: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + 1020 \text{ ppm MnCl}_2$ bei 15 und 86 MHz

Für Relaxationsprozesse, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht werden, ist die Spin-Gitter-Relaxationsrate im Maximum umgekehrt proportional zur Larmorfrequenz ω und damit auch zur Meßfrequenz ν . Die Frequenzabhängigkeit läßt sich anhand der Probe mit dem höchsten

Tab. 5.4: Berechnete und experimentell bestimmte maximale Relaxationsraten $(1/T_1)_D^*$ und $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$ mit der zugehörigen Maximumtemperatur T^* für LiCl mit unterschiedlichen MnCl_2 -Stoffmengenanteilen x_{Mn} bei der Resonanzfrequenz ν am Kern ^7Li

x_{Mn} ppm	ν MHz	T^* °C	$(1/T_1)_{\text{exp}}^*$ s^{-1}	$(1/T_1)_D^*$ s^{-1}	$(1/T_1)_D^*$ $(1/T_1)_{\text{exp}}^*$
1020 ± 50	86	448 ± 5	401 ± 25	628	1,57
1020 ± 50	15	290 ± 5	2380 ± 50	3770	1,58
216 ± 11	15	376 ± 5	495 ± 20	780	1,58
87 ± 5	15	436 ± 5	201 ± 8	311	1,55
44 ± 3	15	471 ± 5	98 ± 3	155	1,58

MnCl_2 -Zusatz überprüfen, die bei zwei Frequenzen ν_1 und ν_2 untersucht wurde. Es muß gelten:

$$\frac{(1/T_1)^*_{\nu_1}}{(1/T_1)^*_{\nu_2}} = \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad (5.54)$$

Die experimentellen Ergebnisse liefern:

$$\frac{(1/T_1)^*_{\nu_1}}{(1/T_1)^*_{\nu_2}} = \frac{2380 \text{ s}^{-1}}{401 \text{ s}^{-1}} = 5,9 \quad (5.55)$$

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{86 \text{ MHz}}{15 \text{ MHz}} = 5,7 \quad (5.56)$$

Die gute Übereinstimmung der Werte bestätigt somit die nach Gleichung (5.54) geforderte Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Resonanzfrequenz.

Der Abbildung 5.11 ist zu entnehmen, daß sich das Relaxationsmaximum bei Erhöhung der Meßfrequenz zu höheren Temperaturen verschiebt. Aus

der frequenzabhängigen Verschiebung des Maximums kann man die Aktivierungsenergie E_a für den Platzwechsel in diesem Temperaturbereich nach folgender Gleichung abschätzen:

$$E_a = k \frac{T_1^* \cdot T_2^*}{T_1^* - T_2^*} \ln \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad (5.57)$$

Mit T_1^* und T_2^* sind die Maximumtemperaturen bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 bezeichnet, k ist die Boltzmann-Konstante. Mit den Zahlenwerten aus Tabelle 5.4 ergibt sich für die Aktivierungsenergie $E_a = 0,39$ eV im Temperaturbereich von 290 bis 450 °C.

Aus den experimentellen Relaxationsraten läßt sich die Korrelationszeit τ_{CLiMn} für die Wechselwirkung zwischen dem Kernspin von ${}^7\text{Li}$ und dem Elektronenspin des Mn^{2+} -Ions bestimmen, indem die Relaxationsrate für diese Wechselwirkung in Abhängigkeit von $\omega\tau_{\text{CLiMn}}$ berechnet, normiert und mit den experimentellen Werten verglichen wird. Eine Auftragung von $\lg(1/\tau_{\text{CLiMn}})$ gegen $1/T$ ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die Korrelationszeiten sind im gesamten Temperaturbereich, selbst kurz vor dem Schmelzpunkt erheblich größer als die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen ν_{Li} in reinem LiCl . Die Abhängigkeit der Korrelationszeiten von $1/T$ ist nicht linear; daher ist die Angabe von Aktivierungsenergien allenfalls für kleine Temperaturbereiche sinnvoll. So ergeben sich beispielsweise im Bereich von 290 bis 450 °C für $\text{LiCl} + 1020$ ppm MnCl_2 bei 86 MHz und 15 MHz Energien von $E_a = 0,30$ eV und $E_a = 0,26$ eV. Im Gegensatz dazu wurde aus der frequenzabhängigen Verschiebung der Relaxationsmaxima $E_a = 0,39$ eV abgeschätzt. Die unterschiedlichen Werte lassen sich dadurch erklären, daß die Aktivierungsenergie von der Temperatur abhängig ist.

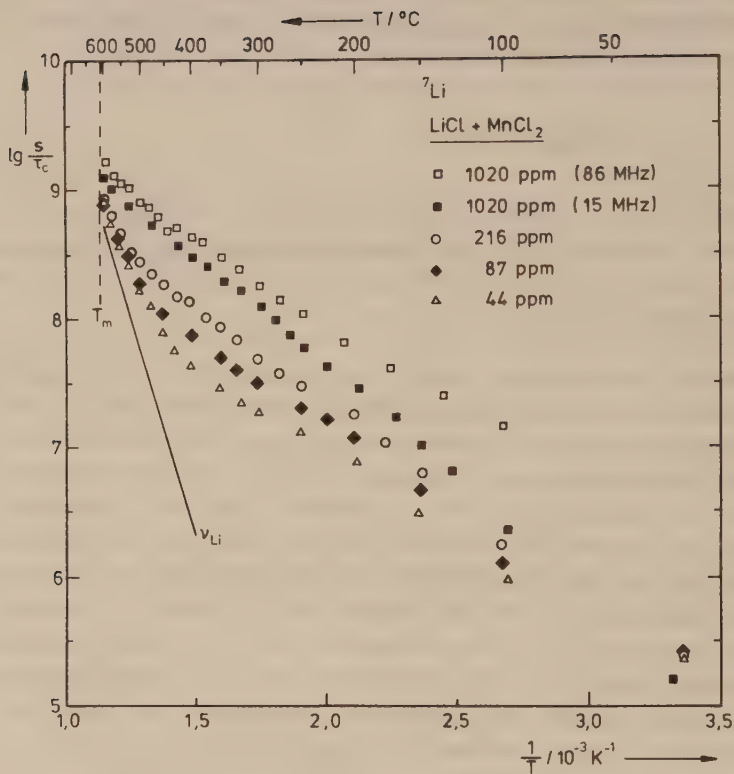


Abb. 5.12: Korrelationszeiten τ_{CLiMn} für die Wechselwirkung des ${}^7\text{Li}$ -Kernspins mit dem Elektronenspin des Mn^{2+} -Ions in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ aus T_1 -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

5.3.4 T_1 von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ und $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$

Um den Einfluß einwertiger Kupferionen auf die Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kerns zu untersuchen, wurden die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit an einer mit ca. 1000 ppm CuCl dotierten LiCl -Probe durchgeführt. Wie man in Abb. 5.13 erkennt, stimmen die Relaxationsraten genau mit denen in reinem LiCl überein. Demnach werden weder das Relaxationsverhalten von ${}^7\text{Li}$ noch die Sprungfrequenz der Li^+ -Teilchen durch die Anwesenheit von Cu^+ -Ionen spürbar beeinflusst. Auf weitere T_1 -Messungen an der Probe konnte daher verzichtet werden.

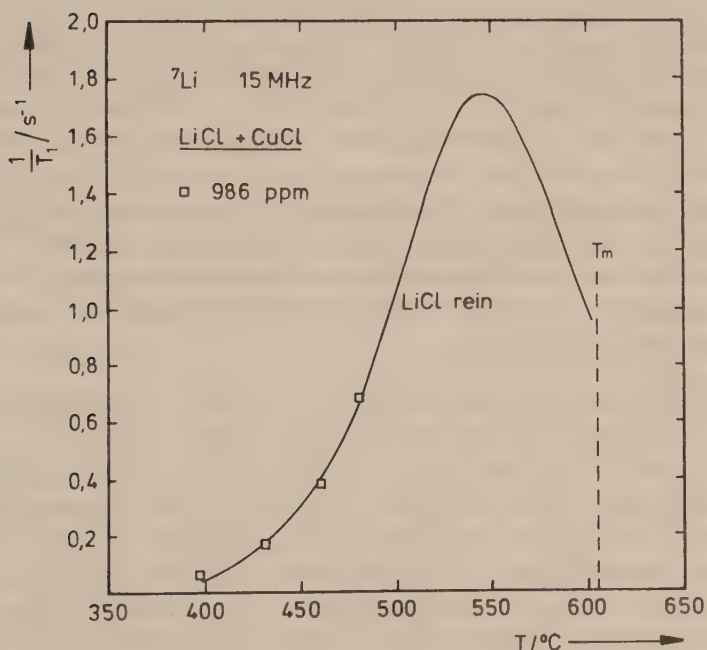


Abb. 5.13: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$

Ungewöhnlich im Vergleich zu den bisher vorgestellten Ergebnissen ist dagegen das Verhalten der LiCl-Proben, die mit Cu^{2+} -Ionen dotiert sind. Die Messungen der Relaxationszeit T_1 unterscheiden sich von anderen T_1 -Messungen am ^7Li -Kern in LiCl durch ein nicht-exponentielles Zeitverhalten der Kernmagnetisierung im Temperaturbereich bis etwa 500°C . Dieses Zeitverhalten ließ sich durch eine Summe von zwei Exponentialtermen mit zwei verschiedenen Relaxationsraten $(1/T_1)_{\text{steil}}$ und $(1/T_1)_{\text{flach}}$ anpassen. Bei allen Messungen an Cu^{2+} -haltigem LiCl besaß der Term mit $(1/T_1)_{\text{steil}}$ das größere Gewicht; deshalb war $(1/T_1)_{\text{steil}}$ mit der größeren Genauigkeit zu bestimmen. Die Ermittlung der Relaxationsrate bei nicht-exponentiellen Magnetisierungsverläufen wurde in Abschnitt 5.2.3 bereits erläutert.

Die Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen den Verlauf der Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{steil}}$ in den Cu^{2+} -haltigen Proben als Funktion der Temperatur. In Abb. 5.14 sind die $1/T_1$ -Werte der Dotierungen mit 30, 62, 86 und 124 ppm Cu^{2+} dargestellt und in Abb. 5.15 die $1/T_1$ -Werte der Dotierungen mit 124, 160, 428 und 807 ppm Cu^{2+} . Im Temperaturbereich von 160°C bis 290°C beobachtet man Relaxationsmaxima, deren Höhen und Lagen vom Cu^{2+} -Gehalt abhängen. Mit steigendem Cu^{2+} -Zusatz nimmt die Maximumshöhe zu, und die Maximumtemperatur verschiebt sich zu höherer Temperatur. Die in Abb. 5.15 eingezeichneten Kurven im Bereich des Tieftemperaturmaximums sind mit einer Spektraldichte nach BPP rechnerisch angepaßte Kurvenverläufe.

Bei den kleineren Dotierungen (s. Abb. 5.14) ist im Hochtemperaturbereich bei etwa 540°C das Auftreten eines zweiten Maximums deutlich zu sehen. Es wird in Höhe und Lage nur wenig vom Cu^{2+} -Gehalt beeinflusst. Im Bereich dieses Maximums war der zeitliche Verlauf der Kernmagnetisierung nach Anregung durch einen 180° -Impuls exponentiell und ließ sich durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben. Dieses Maximum ist vergleichbar mit dem in reinem Lithiumchlorid, welches durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung diffundierender ^7Li -Kerne hervorgerufen wird. Bei den größeren Dotierungen (s. Abb. 5.15) ist das Hochtemperaturmaximum nur andeutungsweise zu erkennen. Hier wird es von der abfallenden Flanke des ersten Maximums weitgehend verdeckt.

Die Daten der Tieftemperaturmaxima, die bei 15 MHz am ${}^7\text{Li}$ -Kern gemessen wurden, sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Außer den experimentell ermittelten Angaben über Temperatur und Höhe der Maxima enthält die Tabelle auch berechnete $(1/T_1)_{\text{D}^*}$ -Werte. Die Berechnung dieser Werte erfolgte unter der Annahme, daß die Relaxationsrate durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Kernspins von ${}^7\text{Li}$ mit dem Elektronenspin des Cu^{2+} -Ions bestimmt wird (siehe Abschnitt 5.1.5). Im Vergleich zu den experimentellen $(1/T_1)^*$ -Werten liegen die berechneten Werte jedoch um einen Faktor 5 bei dem kleinsten Cu^{2+} -Gehalt bis zu einem Faktor 16 bei dem größten Cu^{2+} -Gehalt zu hoch. Eine einfache Erklärung für diese Abweichungen wäre dann gegeben, wenn die Cu^{2+} -Stoffmengenanteile in den Proben viel geringer wären als angegeben. Die analytische Kontrolle des Cu^{2+} -Gehaltes war daher unerläßlich. Aus den Analysen ergeben sich aber die in der Tabelle angegebenen Stoffmengenanteile an Cu^{2+} , so daß nach einer anderen Erklärung für die Abweichung zwischen Theorie und Experiment gesucht werden muß. Für eine weiterführende Diskussion zur Klärung dieser Problematik wird auf Abschnitt 6.3.2 verwiesen. An dieser

Tab. 5.5: Berechnete und experimentell bestimmte maximale Relaxationsraten $(1/T_1)_{\text{D}^*}$ und $(1/T_1)_{\text{exp}^*}$ mit der zugehörigen Maximumtemperatur T^* für LiCl mit unterschiedlichen Cu^{2+} -Stoffmengenanteilen x_{Cu} bei 15 MHz am ${}^7\text{Li}$ -Kern

x_{Cu} ppm	T^* °C	$(1/T_1)_{\text{exp}^*}$ s ⁻¹	$(1/T_1)_{\text{D}^*}$ s ⁻¹	$(1/T_1)_{\text{D}^*}$ $(1/T_1)_{\text{exp}^*}$
807 ± 50	287 ± 5	18,9 ± 1,0	298	15,8
428 ± 26	264 ± 5	11,5 ± 0,5	160	13,9
160 ± 10	224 ± 5	6,9 ± 0,4	60	8,7
124 ± 12	208 ± 5	5,9 ± 0,5	47	8,0
86 ± 67	187 ± 5	4,4 ± 0,3	33	7,5
62 ± 5	185 ± 5	3,3 ± 0,2	24	7,3
30 ± 3	160 ± 5	2,1 ± 0,2	11	5,2

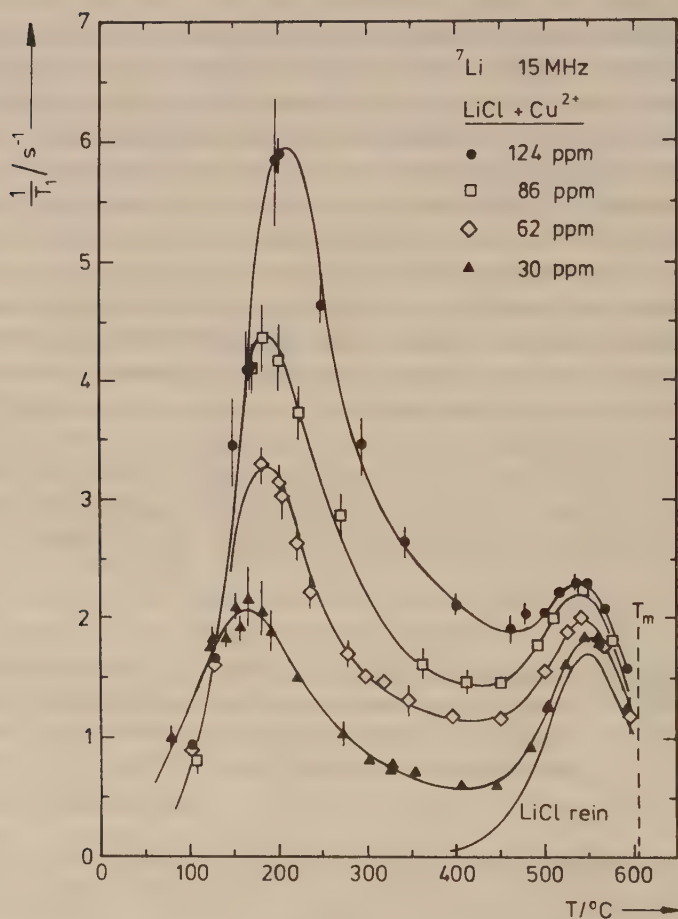


Abb. 5.14: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ${}^7\text{Li}$ in LiCl mit Cu^{2+} -Stoffmengenanteilen zwischen 30 und 124 ppm

Stelle wird besonders deutlich, welche große Bedeutung die Analysenergebnisse für die Interpretation der Kernresonanz-Messungen haben. Ohne die genaue Kenntnis des Cu^{2+} -Anteils in den Proben wäre die Deutung der Ergebnisse außerordentlich erschwert.

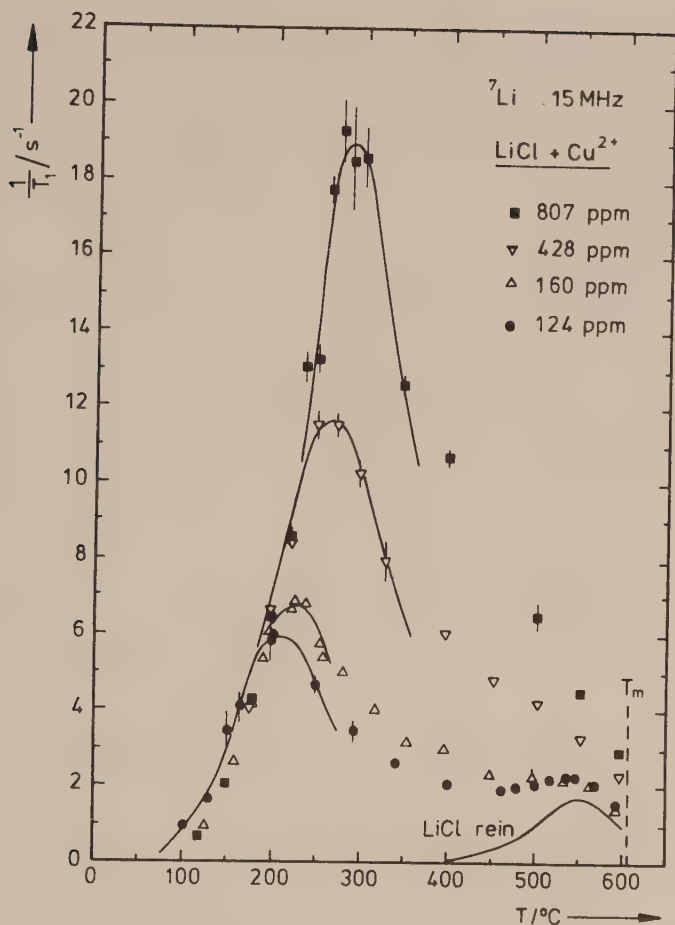


Abb. 5.15: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^7Li in LiCl mit Cu^{2+} -Stoffmengenanteilen zwischen 124 und 807 ppm

Zur Überprüfung der Frequenzabhängigkeit wurde die Relaxationszeit an der Probe mit 160 ppm Cu^{2+} bei 15 und 86 MHz gemessen. Wie man Abb. 5.16 entnehmen kann, zeigt das Maximum im Tieftemperaturbereich bei etwa 220 °C keine Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz. Beide

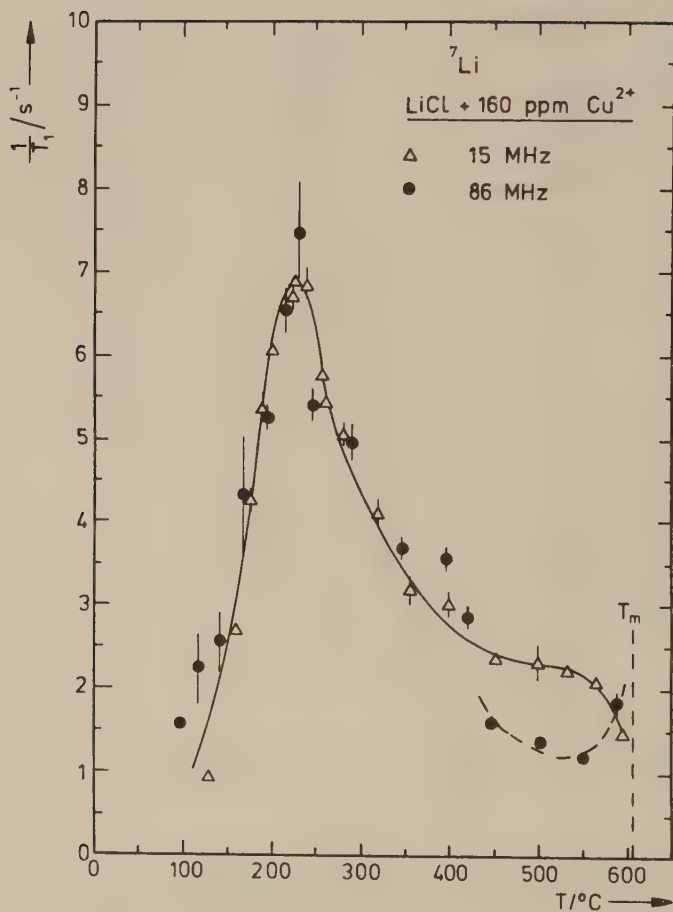


Abb. 5.16: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + 160 \text{ ppm } \text{Cu}^{2+}$ bei 15 und 86 MHz

Meßreihen können durch eine gemeinsame Kurve beschrieben werden. Dieses Verhalten ändert sich beim Übergang zu höheren Temperaturen. Bei 15 MHz tritt das zweite Maximum zwischen 500 und 550 °C in Form einer Schulter aus der abfallenden Flanke des Tieftemperaturmaximums hervor. Im Gegensatz dazu durchläuft die bei 86 MHz ermittelte Relaxationsrate bei 550 °C ein Minimum und steigt kurz vor dem Schmelzpunkt von LiCl wieder an.

Wenn man annimmt, daß das Hochtemperaturmaximum wie in reinem Lithiumchlorid durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ${}^7\text{Li}$ -Kerne untereinander verursacht wird, läßt sich die Maximumtemperatur bei 86 MHz abschätzen. Nach Umformen von Gleichung (5.57) ergibt sich für reines LiCl mit $E_a = 1,36$ eV eine Maximumtemperatur von etwa 630 °C bei der Frequenz 86 MHz. Damit liegt das Maximum oberhalb des Schmelzpunktes von LiCl ($T_m = 605$ °C). Unterhalb dieser Temperatur ist nur ein Anstieg der Relaxationsrate zu erwarten.

Die mit Cu^{2+} -Ionen dotierten LiCl-Proben zeigen bei hohen Temperaturen annähernd das gleiche Relaxationsverhalten wie für reines LiCl vorhergesagt. Daher kann man annehmen, daß das Hochtemperaturmaximum in den Cu^{2+} -haltigen Proben wie in reinem LiCl durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung diffundierender ${}^7\text{Li}$ -Kerne hervorgerufen wird.

Aus den Relaxationsraten der Tieftemperaturmaxima wurden die Korrelationszeiten τ_{LiClCu} für die Wechselwirkung zwischen dem ${}^7\text{Li}$ -Kernspin und dem Elektronenspin des Cu^{2+} -Ions nach dem in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Verfahren berechnet. Eine logarithmische Auftragung von $1/\tau_{\text{LiClCu}}$ gegen den Kehrwert der Temperatur zeigt Abb. 5.17. Die Verschiebung der Relaxationsmaxima mit steigendem Cu^{2+} -Zusatz zu höherer Temperatur spiegelt sich in dieser Auftragung darin wider, daß die $\lg(1/\tau)$ -Werte für eine bestimmte Temperatur mit steigendem Cu^{2+} -Gehalt kleiner werden.

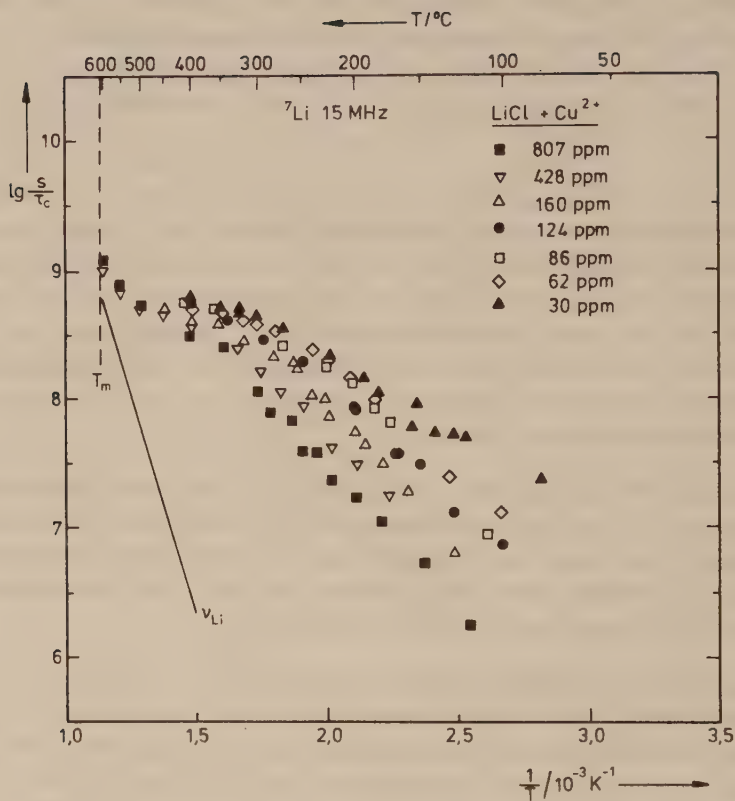


Abb. 5.17: Korrelationszeiten τ_{LiCu} für die Wechselwirkung des ^{7}Li -Kernspins mit dem Elektronenspin des Cu^{2+} -Ions in $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ aus T_1 -Messungen am ^{7}Li -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

5.4 Ergebnisse der T_1 -Messungen am Kern ^{35}Cl

Die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit am Kern ^{35}Cl geben Aufschluß über die Diffusion von atomaren Gitterfehlern im LiCl -Kristall. In Abschnitt 5.4.1 werden die an reinem Lithiumchlorid gemessenen Relaxationsraten vorgestellt. Zugesezte zweiwertige Kationen bzw. die durch sie erzeugten Leerstellen beeinflussen die Relaxationsrate des ^{35}Cl -Kerns erheblich, worüber in den Abschnitten 5.4.2 bis 5.4.4 berichtet wird. Die T_1 -Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 bis 600 °C bei einer Resonanzfrequenz von 21,67 MHz im Kryomagneten bei 5,20 T durchgeführt.

5.4.1 T_1 von ^{35}Cl in reinem LiCl

Die Messungen der Relaxationszeit am ^{35}Cl -Kern erfolgten an mehreren Proben aus reinem Lithiumchlorid (Probennummern 717, 742, 801 und 934). Da das Ausgangsmaterial, wie in Abschnitt 3.4 bereits erwähnt wurde, aus verschiedenen Hersteller-Chargen stammte, wurde nach dem Trocknen und Reinigen des LiCl von jeder Charge eine Probe abgefüllt. Der Verlauf der Relaxationsraten $1/T_1$ dieser Proben ist in Abb. 5.18 in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen. Die Relaxationsraten der einzelnen Proben unterscheiden sich nur wenig voneinander. Sie steigen von etwa $0,3 \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur bis auf etwa 9 s^{-1} bei 590 °C an.

Ungewöhnlich ist das Auftreten eines kleinen Maximums der Relaxationsrate im Temperaturbereich von 100 bis 150 °C, da bei diesen Temperaturen nur ein dem Gitterschwingungsanteil entsprechender Anstieg der Relaxationsrate zu erwarten ist¹⁷⁰⁾. Auffällig war auch das zeitliche Verhalten der Kernmagnetisierung, das sich in diesem Temperaturbereich nicht durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben ließ. Es wurde stattdessen mit einer Funktion angepaßt, die sich aus der Summe zweier Exponentialterme zusammensetzte. Das Maximum ist in der Probe 742 mit $(1/T_1)^* \approx 1,7 \text{ s}^{-1}$ am deutlichsten ausgeprägt. Ein Maximum in diesem Temperaturbereich ist der Leerstellenbewegung zuzuordnen. Nach Angaben des Herstellers beträgt der maximale Stoffmengengehalt an zweiwertigen

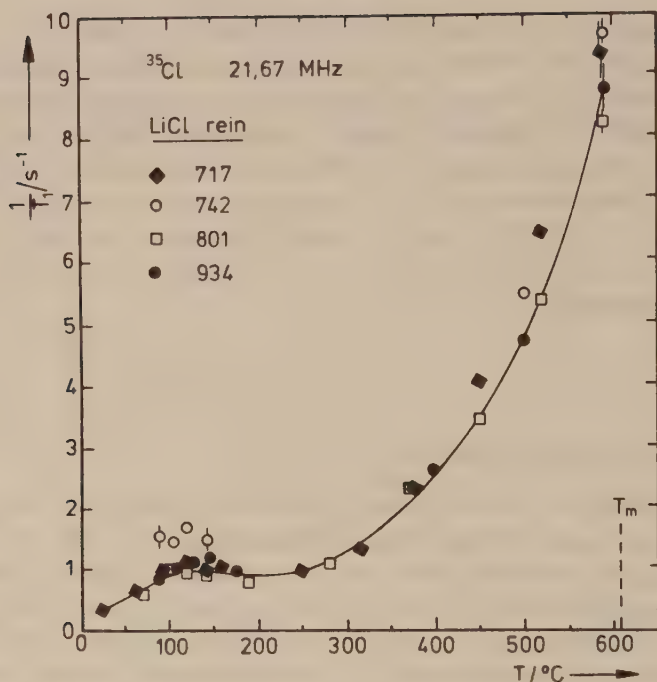


Abb. 5.18: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in reinem LiCl; angegeben sind die Nummern der verschiedenen Proben

Verunreinigungen in LiCl 13 ppm. Ein ebenso großer Gehalt an freien Leerstellen bewirkt aber eine Relaxationsrate von $3,5 \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 5.4.2). Demnach ist der Stoffmengenanteil an zweiwertigen Kationen bzw. an Kationenleerstellen mindestens um einen Faktor 2 kleiner als der angegebene Maximalwert. Da dieser Anteil offenbar nicht konstant war, sondern von Charge zu Charge etwas variierte, wurde zu jeder dotierten Probe die entsprechende reine Probe desselben Ausgangsmaterials vermessen.

Die Probe 801 besteht aus reinem LiCl , welches analog zu den mit Cu^{2+} -Ionen dotierten Proben einer Cl_2 -Behandlung unterzogen wurde. Anschließend wurde das Probengefäß unter Chlor-Druck abgeschmolzen. In Abb. 5.18 sieht man, daß sich die Relaxationsraten dieser Probe nicht signifikant von den $1/T_1$ -Werten der anderen reinen Substanzen unterscheiden. Damit ist sichergestellt, daß die Gegenwart von Cl_2 keinen Einfluß auf die Relaxationsrate des ^{35}Cl -Kerns in reinem LiCl hat. Die T_1 -Messungen an reinen LiCl -Kristallen liefern reproduzierbare Ergebnisse.

5.4.2 T_1 von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$

Zur Untersuchung der Leerstellendiffusion in LiCl -Kristallen, die mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen an MgCl_2 dotiert waren, wurde die Kernspin-Gitter-Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur am Kern ^{35}Cl gemessen. In Abb. 5.19 ist der Verlauf der Relaxationsrate $1/T_1$ für die untersuchten Proben gegen die Temperatur T aufgezeichnet. Bei einer Temperatur von $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ beobachtet man ein Maximum der Relaxationsrate, welches der Diffusion der Leerstellen zugeschrieben wird. Oberhalb von 400°C steigt die Relaxationsrate erneut an, erreicht aber vor der Schmelztemperatur T_m von LiCl kein zweites Maximum. Der Anstieg der Relaxationsrate kann auf die mit steigender Temperatur zunehmende Beweglichkeit der Mg^{2+} -Ionen zurückgeführt werden.

Der zeitliche Verlauf der Kernmagnetisierung ließ sich bei allen Messungen im gesamten Temperaturbereich durch eine Summe aus zwei Exponentialtermen beschreiben. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich; denn bei Temperaturen oberhalb eines Relaxationsmaximums sollte der Magnetisierungsverlauf einem Zeitgesetz erster Ordnung gehorchen¹⁶⁹⁾. Für die Auswertung wurde stets die kleinere der beiden Relaxationsraten $(1/T_1)_{\text{flach}}$ benutzt, da sie zuverlässiger zu bestimmen war.

In Abb. 5.19 ist außer den Relaxationsraten der dotierten Substanzen auch der Verlauf von $1/T_1$ in reinem LiCl angegeben. Ein Vergleich der Relaxationsraten zeigt, wie klein die $1/T_1$ -Werte der reinen Substanz gegenüber denen des dotierten LiCl im Bereich der Maximumtemperatur

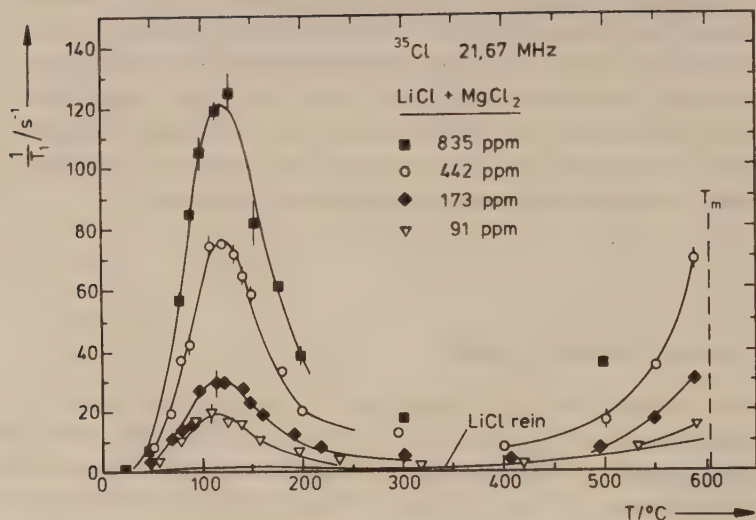


Abb. 5.19: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$

sind. Die Schwankungen der $1/T_1$ -Werte in den unterschiedlichen reinen Proben (siehe Abschnitt 5.4.1) sind dabei vernachlässigbar gering.

Den diffusionsbedingten Anteil der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ erhält man, indem man den Gitterschwingungsanteil durch Differenzbildung der $1/T_1$ -Werte von dotierter und reiner Substanz eliminiert ¹⁷¹⁾:

$$\Delta(1/T_1) = (1/T_1)_{\text{dot}} - (1/T_1)_{\text{rein}} \quad (5.58)$$

Die so erhaltenen Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)$ für die vier MgCl_2 -Dotierungen sind in Abb. 5.20 im Bereich des Maximums noch einmal in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Die durchgezogenen Kurven resultieren aus einer rechnerischen Anpassung der Funktion in den Gleichungen (5.33) und (5.35) mit einer Spektraldichte nach BPP an die experimentellen

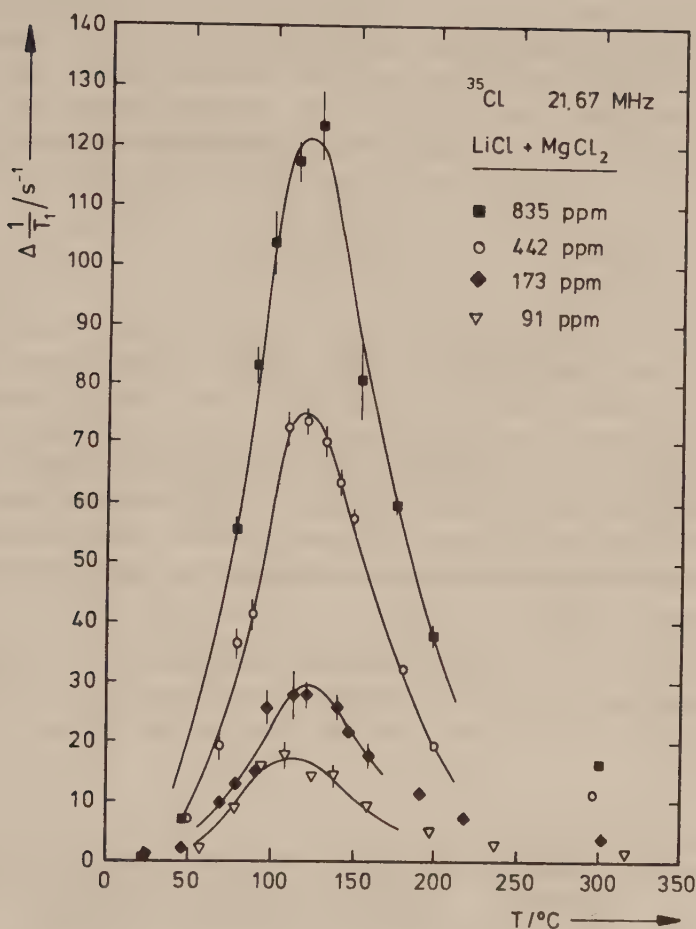


Abb. 5.20: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$ im Bereich des "Leerstellen-maximums"

$\Delta(1/T_1)$ -Werte. Die Lage des Maximums ist unabhängig vom Dotierungsgehalt. Lediglich das Maximum der Probe mit dem kleinsten MgCl_2 -Zusatz ist um 8°C zu tieferer Temperatur verschoben.

Die Höhe der Relaxationsmaxima steigt proportional zum MgCl_2 -Gehalt an. Die genauen Angaben für die Maximumstemperaturen und die maximalen Relaxationsraten können der Tabelle 5.6 entnommen werden. Aus Abb. 5.21 geht hervor, daß die $\Delta(1/T_1)^*$ -Werte der drei kleineren Dotierungen mit 91, 173 und 442 ppm MgCl_2 linear vom Stoffmengenanteil x_{Mg} abhängen. Die Linearität wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\Delta(1/T_1)^* = (1,1 + 1,67 \cdot 10^5 \cdot x_{\text{Mg}}) \text{ s}^{-1} \quad (5.59)$$

Im Vergleich dazu ist das Maximum der größten Dotierung (835 ppm MgCl_2) etwas zu niedrig. Seine Höhe entspricht nach Gleichung (5.59) einem Stoffmengenanteil von etwa 730 ppm MgCl_2 . Diese Diskrepanz läßt sich dadurch erklären, daß bei einer Temperatur von 120 °C und einem Stoffmengenanteil von 730 ppm die Löslichkeitsgrenze von MgCl_2 in LiCl erreicht ist. Da die maximalen Relaxationsraten ansonsten linear vom MgCl_2 -Zusatz abhängen, kann man schließen, daß alle durch die Dotierung mit Mg^{2+} -Ionen erzeugten Leerstellen zur Relaxation des ^{35}Cl -Kerns beitragen.

Aus den Relaxationsraten im Bereich des Maximums läßt sich die Sprungfrequenz der Leerstellen ν_v ermitteln. Für die Berechnungen wird eine Spektraldichte nach Torrey zugrunde gelegt und ein Platzwechsel der

Tab. 5.6: Maximale Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)^*$ und zugehörige Maximumstemperaturen T^* für verschiedene Stoffmengengehalte x_{Mg} von MgCl_2 in LiCl , gemessen am Kern ^{35}Cl bei 21,67 MHz

x_{Mg} / ppm	T^* / °C	$\Delta(1/T_1)^*$ / s ⁻¹
835 ± 60	122 ± 5	122 ± 5
442 ± 30	122 ± 5	75 ± 5
173 ± 12	122 ± 5	29 ± 3
91 ± 6	114 ± 5	17 ± 2

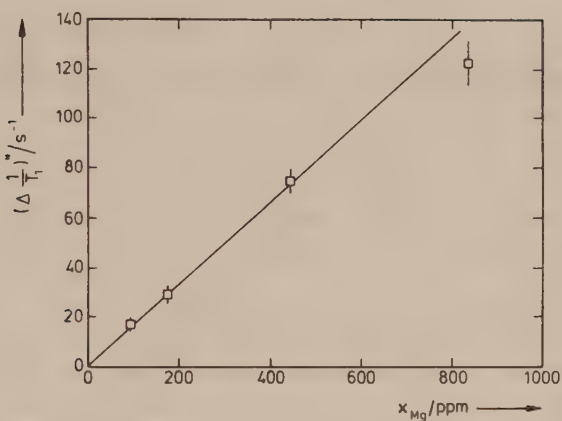


Abb. 5.21: Abhängigkeit der maximalen Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)^*$, gemessen am Kern ^{35}Cl bei $T^* = 120^\circ\text{C}$, vom Mg^{2+} -Stoffmengenanteil x_{Mg}

Leerstellen über nächste Nachbarplätze angenommen. Die in der Spektraldichte enthaltene Korrelationszeit τ_c ist unter Vernachlässigung von Korrelationseffekten folgendermaßen mit der Leerstellen-Sprungfrequenz verknüpft:

$$\frac{1}{\tau_c} = \nu_{\text{Cl}} + \nu_v \quad (5.60)$$

Da die Sprungfrequenzen der Cl^- -Ionen ν_{Cl} als vernachlässigbar gering angenommen werden, ist ν_v umgekehrt proportional zu τ_c , und man erhält unmittelbar die Sprungfrequenzen der Leerstellen ν_v . Diese sind in Abb. 5.22 logarithmisch gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Die Sprungfrequenzen sind unabhängig vom Dotierungsgehalt. Für alle Dotierungen läßt sich die Temperaturabhängigkeit der $\lg \nu$ -Werte durch eine Gerade beschreiben. Im Temperaturbereich von 25 bis 200°C liefert eine lineare Regression:

$$\nu_v = 2,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{-(0,46 \pm 0,04) \text{ eV}}{kT} \right] \quad (5.61)$$

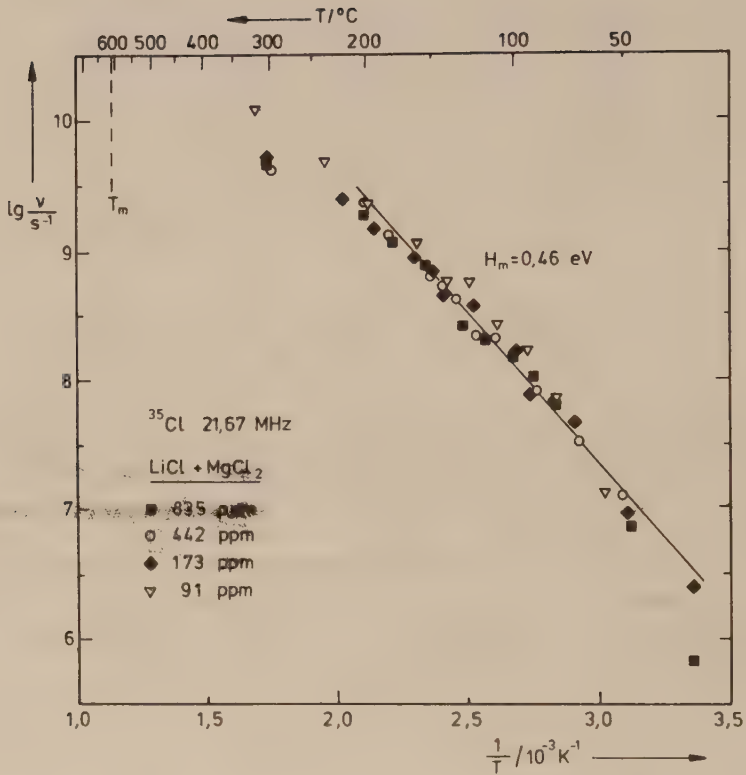


Abb. 5.22: Leerstellen-Sprungfrequenzen ν in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$ aus T_1 -Messungen am ^{35}Cl -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

Die aus der Steigung der Geraden ermittelte Aktivierungsenergie von 0,46 eV ist nach Gleichung (2.14) die Schwellenenthalpie für den Platzwechsel einer Kationenleerstelle H_m . Aus den T_1 -Messungen der mit MgCl_2 dotierten Proben am ^7Li -Kern wurde genau der gleiche Wert für H_m bestimmt (siehe Abschnitt 5.3.2).

5.4.3 T_1 von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$

Bei der Dotierung von LiCl mit Mn^{2+} -Ionen werden wie beim Einbau von Mg^{2+} -Ionen in das LiCl -Gitter Kationenleerstellen gebildet. Die Diffusion der Leerstellen wurde durch Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit am ^{35}Cl -Kern bei 21,67 MHz verfolgt. Der Abbildung 5.23 ist zu entnehmen, daß bei $(118 \pm 5)^\circ\text{C}$ ein Maximum der Relaxationsrate auftritt. Die Höhe des Maximums steigt mit zunehmendem Mn^{2+} -Gehalt.

In Abb. 5.24 sind die Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)$ der beiden höchsten MnCl_2 -Dotierungen gegen die Temperatur aufgetragen. Oberhalb von 300°C ist ein erneuter steiler Anstieg der Relaxationsrate zu beobachten. Bei 600°C erreicht die Probe mit einem Zusatz von 1020 ppm einen Wert $\Delta(1/T_1) \approx 1000 \text{ s}^{-1}$. Vergleicht man die Relaxationsraten der vier MnCl_2 -dotierten Proben bei 600°C , so stellt man eine lineare Abhängigkeit der $\Delta(1/T_1)$ -Werte vom MnCl_2 -Stoffmengenanteil fest. Der Anstieg der Relaxationsrate kann als die Tieftemperaturflanke eines zweiten Maximums gedeutet werden.

Der zeitliche Verlauf der Kernmagnetisierung war bei allen Temperaturen durch eine Funktion mit zwei Exponentialtermen zu beschreiben. Dabei konnte wie bei den MgCl_2 -Dotierungen die kleinere Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)_{\text{flach}}$ genauer bestimmt werden. Einen vergrößerten Ausschnitt von $\Delta(1/T_1)$ als Funktion der Temperatur im Bereich des "Leerstellenmaximums" zeigt Abb. 5.25. Die durchgezogenen Kurven sind die Ergebnisse von rechnerischen Anpassungen. Die Relaxationsraten der kleineren Dotierungen durchlaufen ein Maximum bei 118°C . Der oberhalb von 250°C beginnende Anstieg der Raten zu hohen Temperaturen beeinflusst die Leerstellenmaxima nicht. Auffällig ist der Relaxationsratenverlauf der Probe mit dem höchsten MnCl_2 -Zusatz. Zwischen 100 und 130°C ergibt sich für die Relaxationsrate ein nahezu konstanter Wert von $\Delta(1/T_1) \approx 115 \text{ s}^{-1}$. Der Verlauf der $\Delta(1/T_1)$ -Werte bei $T \leq 100^\circ\text{C}$ läßt dagegen eine Relaxationsrate im Maximum von etwa 150 s^{-1} erwarten. Oberhalb der Maximumtemperatur sinken die $\Delta(1/T_1)$ -Werte nur bis auf etwa 70 s^{-1} bei $T = 180^\circ\text{C}$ ab und steigen dann mit zunehmender Temperatur bis zum Schmelzpunkt von LiCl kontinuierlich an. Die Ergebnisse für die Maxima der vier untersuchten Proben sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

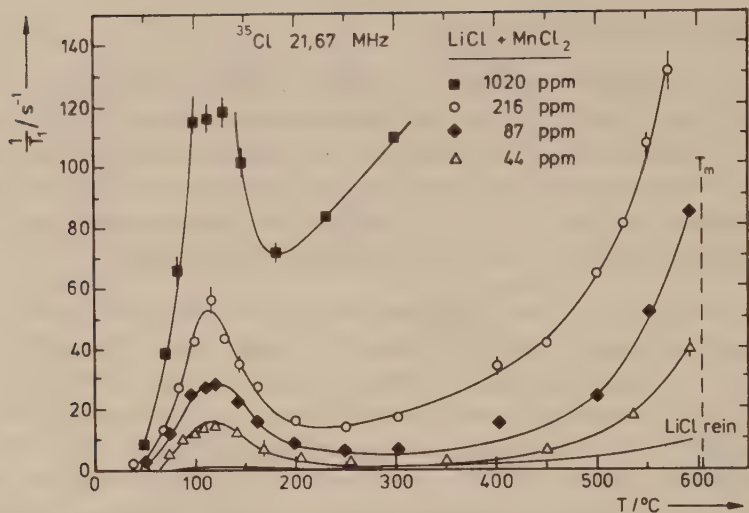


Abb. 5.23: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in LiCl + MnCl_2

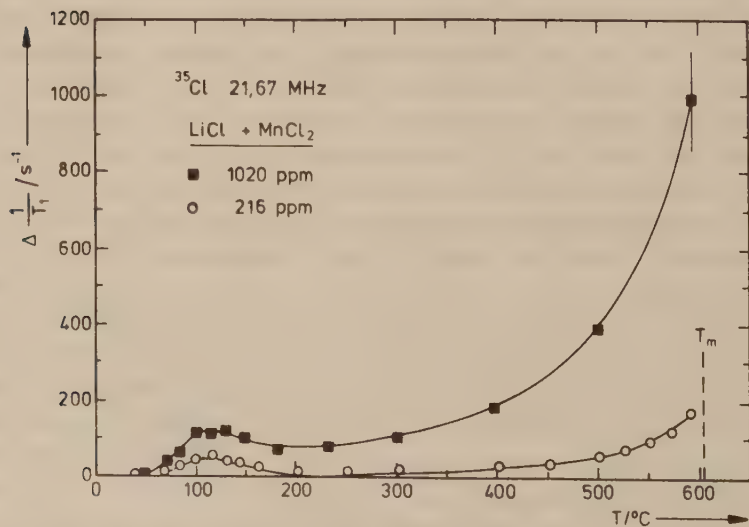


Abb. 5.24: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ von ^{35}Cl in den beiden höheren MnCl_2 -Dotierungen

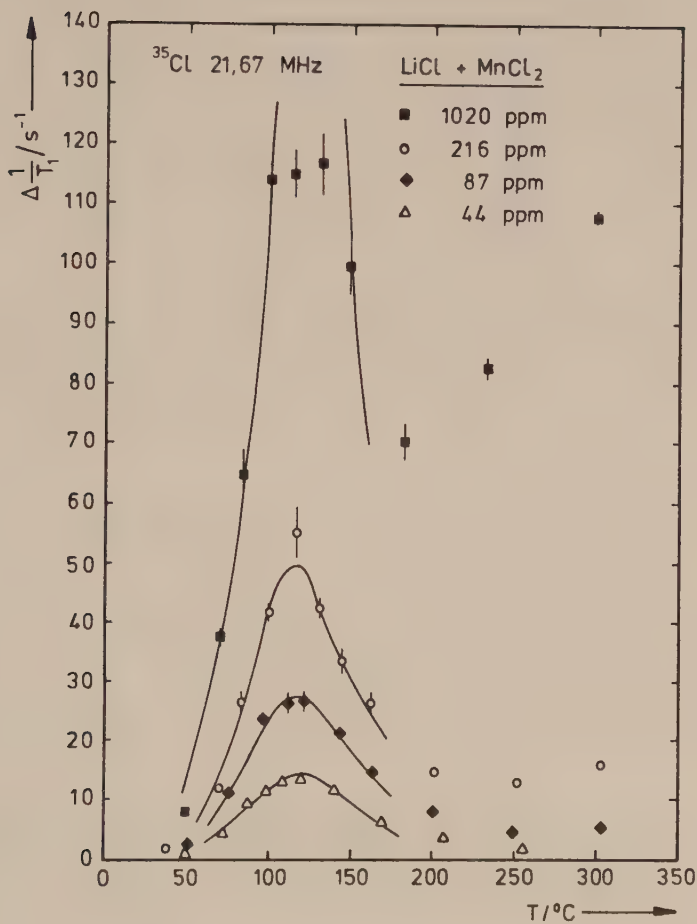


Abb. 5.25: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ im Bereich des "Leerstellen-maximums"

Tab. 5.7: Maximale Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)^*$ und zugehörige Maximums-temperaturen T^* für verschiedene Stoffmengengehalte x_{Mn} von MnCl_2 in LiCl , gemessen am Kern ^{35}Cl bei 21,67 MHz

$x_{\text{Mn}} / \text{ppm}$	$T^* / ^\circ\text{C}$	$\Delta(1/T_1)^* / \text{s}^{-1}$
1020 ± 50	120 ± 10	115 ± 6
216 ± 11	116 ± 5	49 ± 4
87 ± 5	118 ± 5	27 ± 2
44 ± 3	118 ± 5	14 ± 1

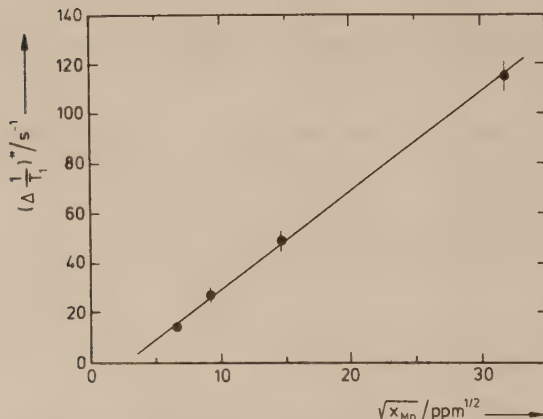


Abb. 5.26: Abhängigkeit der maximalen Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)^*$, gemessen am Kern ^{35}Cl bei $T^* = 118^\circ\text{C}$, vom Mn^{2+} -Stoffmengenanteil x_{Mn}

Die Höhen der Maxima steigen nicht in dem gleichen Verhältnis wie der MnCl_2 -Stoffmengenanteil, sondern proportional zu $\sqrt{x_{\text{Mn}}}$. Abb. 5.26 verdeutlicht diese Abhängigkeit der maximalen Relaxationsrate vom MnCl_2 -Gehalt. Eine Erhöhung des MnCl_2 -Gehaltes um einen Faktor 4,9 von 44 ppm auf 216 ppm bedeutet für die Relaxationsraten nur eine Erhöhung um den Faktor 3,5 von 14 s^{-1} auf 49 s^{-1} . Eine Diskussion dieser Beobachtungen erfolgt in Abschnitt 6.2.1.

Aus den experimentell bestimmten Spin-Gitter-Relaxationsraten wurden durch Vergleich mit berechneten Relaxationsraten die Sprungfrequenzen der Kationenleerstellen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt (siehe auch Abschnitt 5.4.2). Diese sind in Abb. 5.27 in der Form $\lg \nu$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Sprungfrequenzen sind unabhängig vom MnCl_2 -Gehalt. Im Temperaturbereich von 25 bis 180 °C lassen sich die $\lg \nu$ -Werte für alle Dotierungen durch eine gemeinsame Gerade wiedergeben:

$$\nu_s = 8,6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{-(0,50 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT}\right] \quad (5.62)$$

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $(0,50 \pm 0,05) \text{ eV}$, welche der Schwellenenergie für den Platzwechsel einer Kationenleerstelle zugeordnet wird.

5.4.4 T_1 von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ und $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$

Der Einfluß von Cu^+ -Ionen auf die Kernspin-Gitter-Relaxation des ^{35}Cl -Kerns in LiCl wurde von Henke ¹⁴⁾ für CuCl -Zusätze zwischen 45 und 293 ppm bereits untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sollen hier kurz referiert werden. In Ergänzung zu jenen Messungen wurden in dieser Arbeit T_1 -Messungen an einer hoch dotierten Probe (991 ppm CuCl) durchgeführt, die sich gut an die Werte von Henke anschließen.

Die Bewegung der Cu^+ -Ionen verursacht bei einer Meßfrequenz von 21,67 MHz am ^{35}Cl -Kern ein Maximum der Relaxationsrate bei einer Temperatur von $(505 \pm 5) ^\circ\text{C}$. In Abb. 5.28 sind die Relaxationsraten $1/T_1$ für vier verschiedene CuCl -Dotierungen gegen die Temperatur aufgetragen. Die maximalen Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)^*$ steigen linear mit dem CuCl -Stoffmengenanteil an. Dieser lineare Zusammenhang kann durch folgende Geradengleichung wiedergegeben werden:

$$\Delta(1/T_1)^* = (-3,5 + 4,71 \cdot 10^5 \cdot x_{\text{Cu}}) \text{ s}^{-1} \quad (5.63)$$

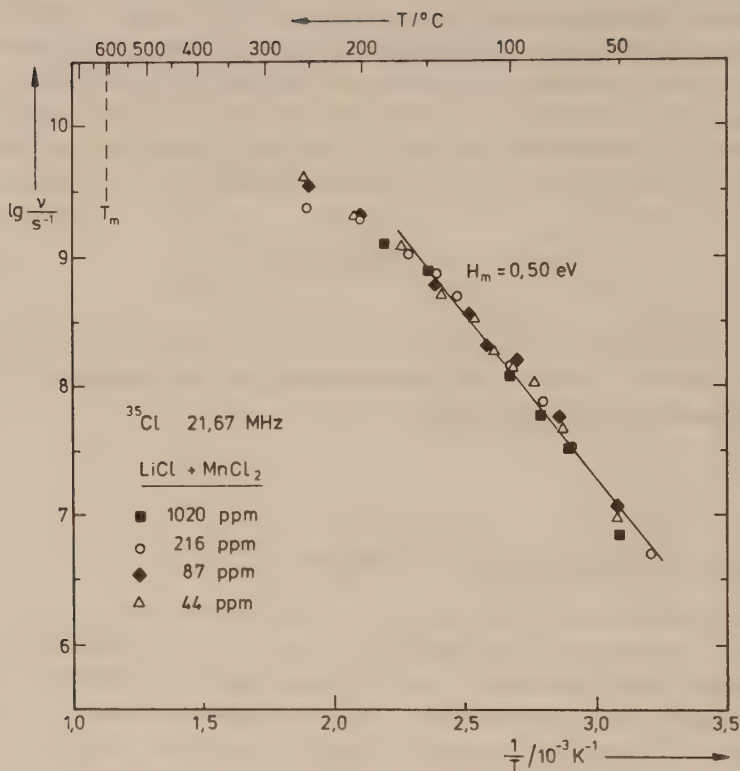


Abb. 5.27: Leerstellen-Sprungfrequenzen ν_v in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ aus T_1 -Messungen am ^{35}Cl -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in dieser Arbeit untersuchte Dotierung mit einem Stoffmengenanteil von 991 ppm CuCl lieferte eine maximale Relaxationsrate von $\Delta(1/T_1)^* = (435 \pm 30) \text{ s}^{-1}$ bei $T^* = (507 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Wie sich anhand der Gleichung (5.63) leicht überprüfen läßt, paßt dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen gut zu den Ergebnissen der kleineren Dotierungen. Daraus kann man schließen, daß sich CuCl bei $500 ^\circ\text{C}$ mindestens bis zu einem Stoffmengenanteil von 1000 ppm vollständig im LiCl -Gitter löst und alle Cu^+ -Ionen zur Relaxation des ^{35}Cl -Kerns beitragen.

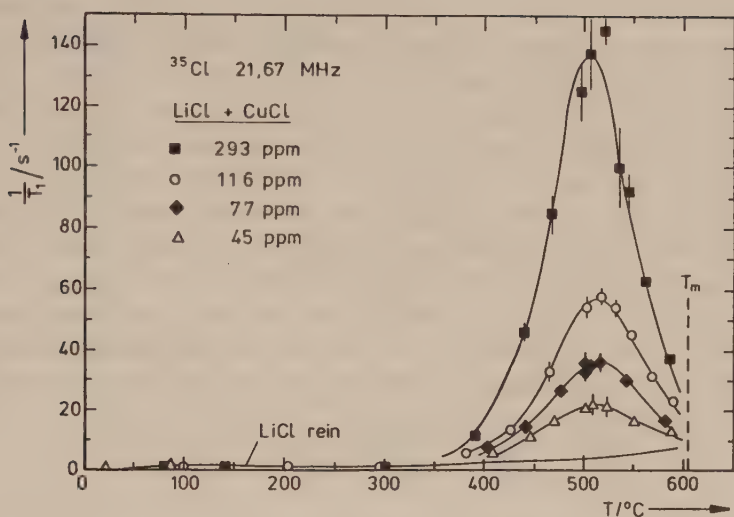


Abb. 5.28: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in LiCl + CuCl (nach Henke ¹⁴⁾)

Aus den Relaxationsmaxima können die Cu^+ -Sprungfrequenzen ermittelt werden (siehe Henke ¹⁴⁾). Im Temperaturbereich zwischen 350 und 550 °C lassen sich die $\lg \nu$ -Werte bei der Auftragung gegen $1/T$ durch eine Gerade beschreiben, aus der man für den Cu^+ -Sprung eine Aktivierungsenergie von $(1,28 \pm 0,15)$ eV erhält.

Im Vergleich zu den mit Cu^+ -Ionen dotierten Proben werden nun die Ergebnisse der Cu^{2+} -haltigen LiCl-Proben vorgestellt. Das Relaxationsverhalten des ^{35}Cl -Kerns ändert sich unter dem Einfluß von Cu^{2+} -Ionen erheblich. Der zeitliche Verlauf der Kernmagnetisierung konnte durch eine Funktion, bestehend aus zwei Exponentialtermen, angepaßt werden. Allerdings war hier im Gegensatz zu den Dotierungen mit MgCl_2 , MnCl_2 und CuCl die größere Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{stet}}$ mit größerer Genauigkeit zu bestimmen. Wie bereits in Abschnitt 5.3.4 erläutert wurde, war bei den T_1 -Messungen am Kern ^7Li das gleiche Verhalten zu beobachten.

Ungewöhnlich im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Dotierungen zeigte sich auch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 5.29 die Relaxationsraten zweier LiCl-Proben mit ursprünglich gleichen Cu^+ -Gehalten (991 ppm) als Funktion der Temperatur aufgetragen. In einer der beiden Proben ist aber vor den Messungen ein Teil der Cu^+ -Ionen durch Oxidation mit Chlor in Cu^{2+} -Ionen überführt worden. Kennzeichnend für diese Probe ist ein steter Anstieg der Relaxationsrate über den gesamten Temperaturbereich. Obwohl die Probe noch einen hohen CuCl-Anteil enthält, ist ein Maximum bei etwa 500 °C, welches der Diffusion der Cu^+ -Ionen zugeordnet werden könnte, nicht zu beobachten. Der Anstieg der Relaxationsrate ist in diesem Temperaturbereich so stark, daß ein von Cu^+ -Ionen verursachtes Maximum völlig überdeckt wird.

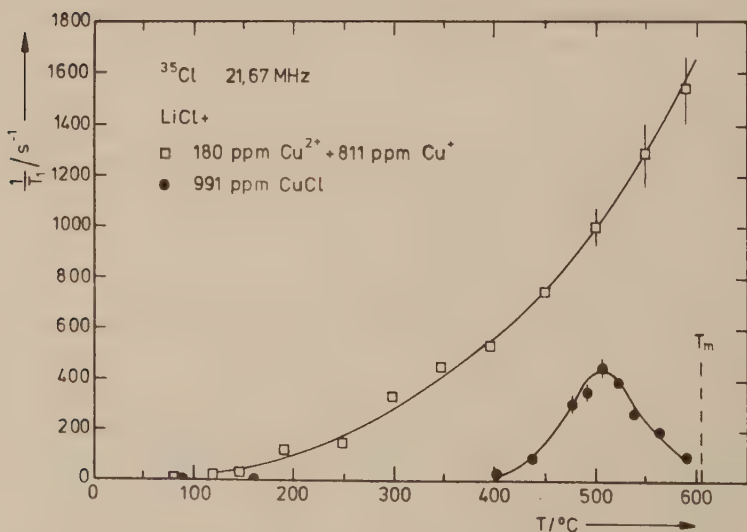


Abb. 5.29: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in LiCl + CuCl und LiCl + Cu^{2+}

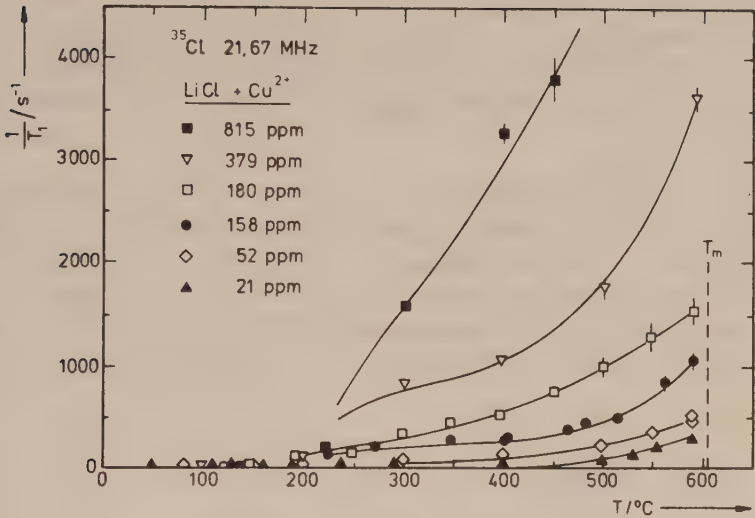


Abb. 5.30: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$

Abbildung 5.30 zeigt den Relaxationsratenverlauf des ^{35}Cl -Kerns aller Proben, die Cu^{2+} -Ionen enthalten. Der steile Anstieg der Relaxationsrate ab etwa 200 °C ist allen Dotierungen gemein. Im Temperaturbereich unterhalb von 200 °C sind die $1/T_1$ -Werte der verschiedenen Proben im Maßstab der Abb. 5.30 nicht zu unterscheiden. Ein vergrößerter Ausschnitt dieses Bereichs wird deshalb in Abb. 5.31 gesondert betrachtet. Die Auftragung enthält die Relaxationsraten der vier kleineren Cu^{2+} -Dotierungen und im Vergleich dazu auch den Verlauf von $1/T_1$ in reinem LiCl . Die Relaxationsraten der reinen Substanz sind gegenüber denen der Dotierungen vernachlässigbar gering.

Der Verlauf der Relaxationsraten der beiden kleinsten Dotierungen mit 21 und 52 ppm Cu^{2+} unterscheidet sich von dem Verhalten der größeren Dotierungen. Bei einer Temperatur von ca. 110 °C, dem Bereich des "Leerstellenmaximums" (siehe Abschnitt 5.4.2 und 5.4.3), tritt nämlich ein deutliches Maximum mit $(1/T_1)^* = 35 \text{ s}^{-1}$ auf. Da bei der Dotierung von LiCl mit zweiwertigen Kupferionen gleichzeitig Kationenleerstellen gebildet

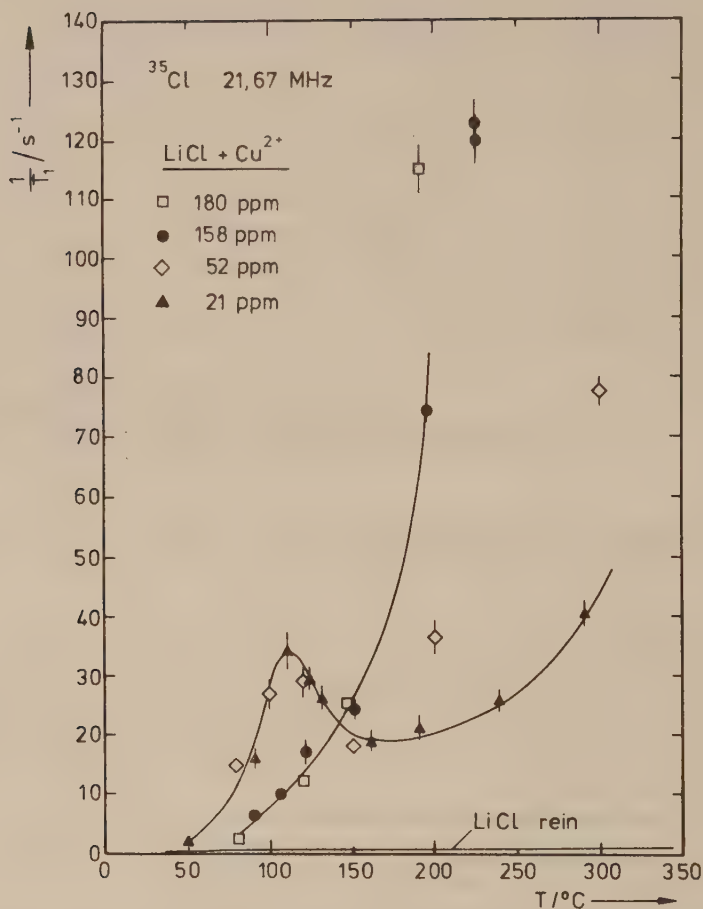


Abb. 5.31: Temperaturabhängigkeit der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ im Temperaturbereich bis 300 °C

werden, liegt es nahe, das Maximum auf die Bewegung von Leerstellen zurückzuführen. Wenn man dagegen die Relaxationsraten der höheren Dotierungen betrachtet, so ist ein Maximum in diesem Temperaturbereich trotz des größeren Cu^{2+} -Gehaltes nicht nachweisbar. Stattdessen steigen

die Relaxationsraten kontinuierlich an; bis zu einer Temperatur von 140°C sind die $1/T_1$ -Werte sogar niedriger als die der kleineren Dotierungen im Bereich des Maximums. Demzufolge ist eine Überlagerung des "Leerstellenmaximums" durch den steilen Relaxationsratenanstieg ausgeschlossen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den Messungen am ^{35}Cl -Kern nur die Kernspin-Gitter-Relaxationsraten der beiden kleinsten Dotierungen mit 21 und 52 ppm Cu^{2+} bei 110°C ein Maximum gleicher Höhe durchlaufen. Bei den anderen Cu^{2+} -haltigen Proben ist weder im Tieftemperaturbereich noch im Hochtemperaturbereich ein Relaxationsmaximum zu beobachten; die Relaxationsraten steigen von 50°C bis 600°C ständig an.

5.5 Ergebnisse der Linienbreitenmessungen am Kern ^7Li

In Ergänzung zu den Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurden am Kern ^7Li auch Kernresonanzlinienbreiten ΔB gemessen. Die aus ihnen berechneten Li^+ -Sprungfrequenzen ergänzen die aus den T_1 -Messungen erhaltenen Informationen im Bereich tiefer Temperaturen. Die Linienbreitenmessungen erfolgten bei einer Resonanzfrequenz von 15 MHz in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 25 und 400°C ^{*)}. Es wurden dieselben Proben verwendet wie bei den T_1 -Messungen am ^7Li -Kern. Zusätzlich wurden die Linienbreiten an jeweils einer weiteren Probe aus reinem LiCl und einer CuCl -Dotierung gemessen. In den Abschnitten 5.5.1 bis 5.5.4 werden die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen an reinem und dotiertem Lithiumchlorid vorgestellt.

* Die Durchführung der Experimente übernahm freundlicherweise Herr Dipl.-Chem. M. Upschulte.

5.5.1 ΔB von ${}^7\text{Li}$ in reinem LiCl

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der ${}^7\text{Li}$ -Absorption in zwei Proben aus reinem Lithiumchlorid gibt Abb. 5.32 wieder. Die Linienbreite verschmälert im Temperaturbereich von 150 bis 350 °C von 4,0 G bis auf etwa 0,1 G. Die Werte für die beiden unterschiedlichen reinen Proben stimmen gut überein. Bei $T_{1/2} = 230$ °C ist die Linienbreite auf die Hälfte des Wertes der statischen Linienbreite abgefallen.

Die experimentell bestimmte statische Linienbreite $\Delta B^0_{\text{exp}} = (4,0 \pm 0,2)$ G ist größer als der in Abschnitt 5.1.8 berechnete Wert von 2,63 G. Sie ist aber vergleichbar mit der von Jennings ¹⁴¹⁾ ermittelten statischen Linienbreite von $\Delta B^0_{\text{exp}} = 4,2$ G.

Aus den gemessenen Linienbreiten ΔB^0 und ΔB wurden mit den Gleichungen (5.47) und (5.48) die Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen in Abhängigkeit

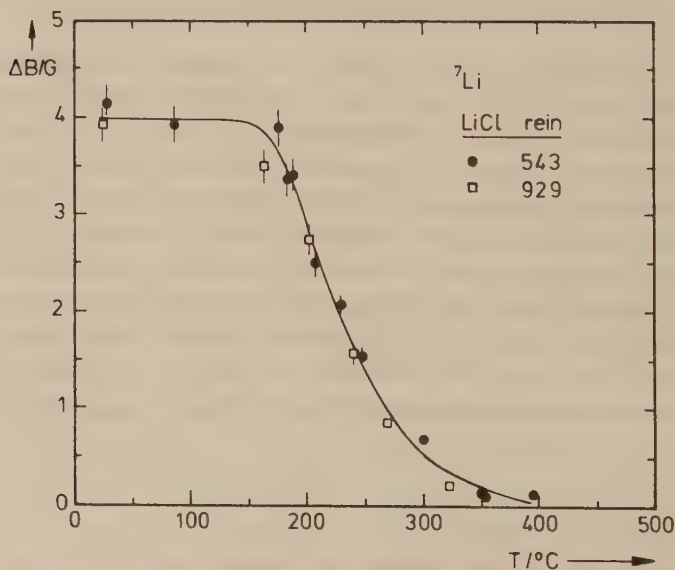


Abb. 5.32: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB von ${}^7\text{Li}$ in reinem LiCl (Proben 543 und 929)

von der Temperatur berechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.33 in Form einer Auftragung $\lg \nu_{\text{Li}}$ gegen $1/T$. Zwischen 150 und 300 °C läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Sprungfrequenzen durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben, und man erhält:

$$\nu_{\text{Li}} = 3,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{-(0,39 \pm 0,03) \text{ eV}}{kT}\right] \quad (5.64)$$

Die aus den Sprungfrequenzen gewonnene Aktivierungsenergie E_a charakterisiert den Platzwechsel der Li^+ -Ionen im Fremdfehlordnungsbereich, so daß $E_a = H_a = (0,39 \pm 0,03) \text{ eV}$ gilt. Ein Vergleich der Sprungfrequenzen und der Aktivierungsenergie mit den Ergebnissen der Ti -Messungen erfolgt in Abschnitt 6.1.2.

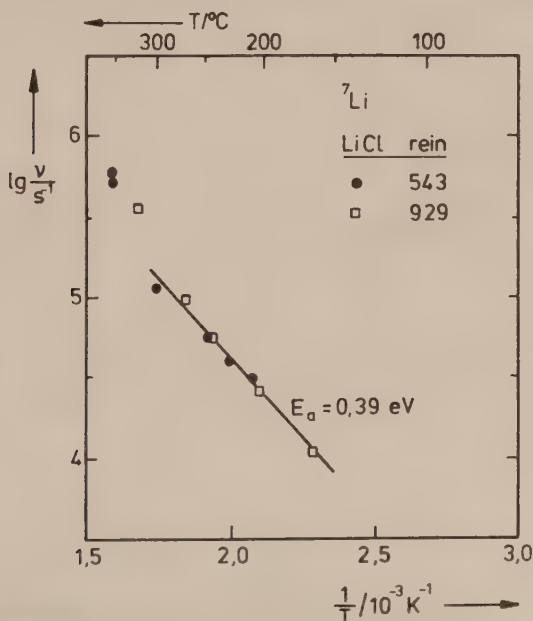


Abb. 5.33: Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen ν_{Li} in reinem LiCl (Proben 543 und 929) aus ΔB -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

5.5.2 ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$

Der Einfluß von Mg^{2+} -Ionen auf die Linienverschmälerung in LiCl wurde an zwei Proben mit unterschiedlichen MgCl_2 -Stoffmengenanteilen untersucht. Aus Abb. 5.34 geht hervor, daß die Verschmälerung bereits bei tieferen Temperaturen einsetzt als in der reinen Substanz. Die Dotierungen mit 173 und 835 ppm MgCl_2 bewirken eine Verschiebung der Linienverschmälerung um 125 °C ($T_{1/2} = 105$ °C) und 150 °C ($T_{1/2} = 80$ °C).

Beim Einbau von Mg^{2+} -Ionen auf Li-Gitterplätze entstehen Kationenleerstellen, so daß die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen erhöht wird. Abb. 5.35 zeigt deutlich die erwartete Erhöhung der Li^+ -Sprungfrequenzen bei MgCl_2 -Zusatz im Vergleich zu den Sprungfrequenzen in reinem LiCl . Die Schwellenenthalpie für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen errechnet sich für einen Zusatz von 173 ppm MgCl_2 zu $H_m = (0,51 \pm 0,04)$ eV und für 835 ppm

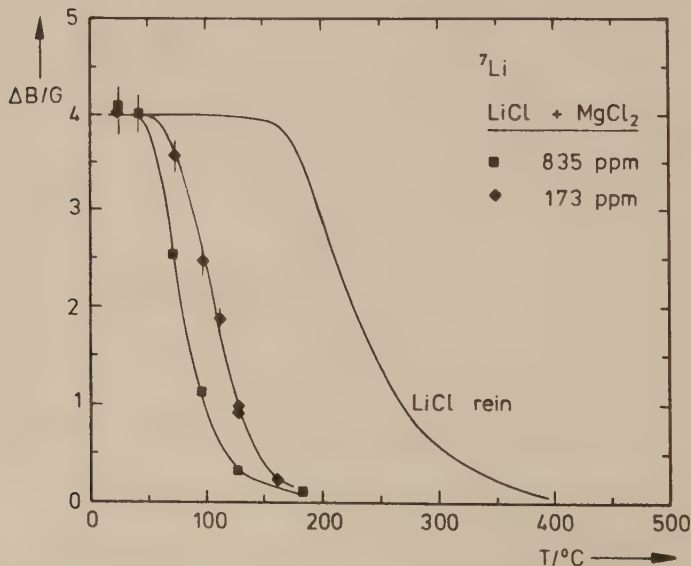


Abb. 5.34: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$

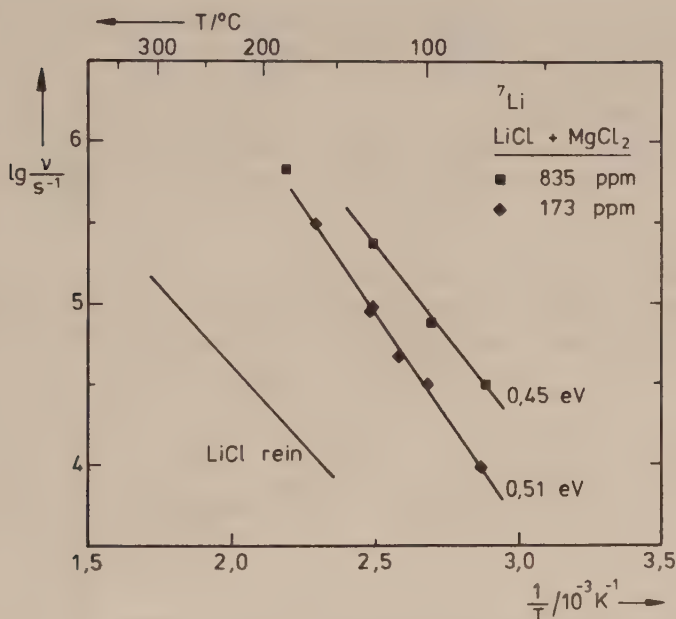


Abb. 5.36: Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen ν_{Li} in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$ aus ΔB -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

MgCl_2 zu $H_{\text{Li}} = (0,45 \pm 0,04) \text{ eV}$. In Abschnitt 6.1.2 werden die Sprungfrequenzen mit den aus den T_1 -Messungen ermittelten Li^+ -Sprungfrequenzen im Fremdfehlordnungsbereich verglichen.

5.5.3 ΔB von ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$

Der temperaturabhängige Verlauf der Linienbreiten in den mit MnCl_2 dotierten Proben ähnelt dem der MgCl_2 -Dotierungen. Die bei Raumtemperatur gemessene Linienbreite von 4,0 G verschmälert infolge der Li^+ -Diffusion im Temperaturbereich von 50 bis 200 $^{\circ}\text{C}$ auf eine Restlinienbreite von etwa 0,1 G. Man erkennt in Abb. 5.36, daß die Verschmälerung

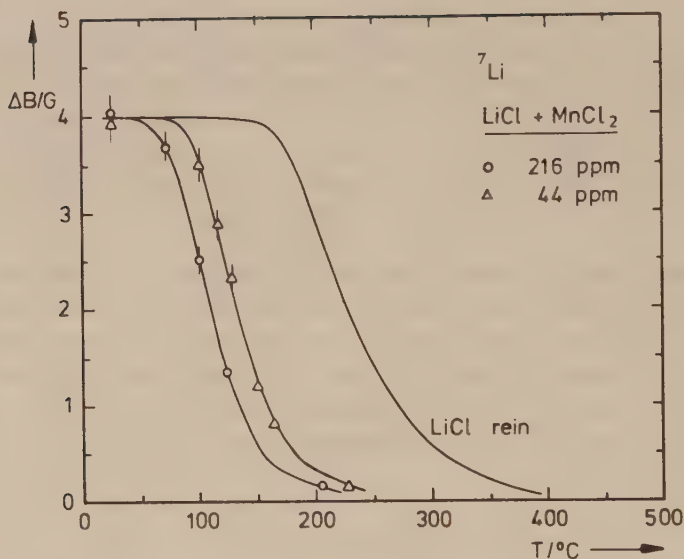


Abb. 5.36: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$

bei größerem MnCl_2 -Gehalt zu tieferer Temperatur verschoben ist. Für die Dotierung mit 216 ppm MnCl_2 ergibt sich $T_{1/2} = 110^\circ\text{C}$, das bedeutet eine Verschiebung um 120°C . Dieses Ergebnis ist mit der Verschmälerung bei einem Zusatz von 173 ppm MgCl_2 vergleichbar, wo $T_{1/2} = 105^\circ\text{C}$ gefunden wurde. Ein Stoffmengenanteil von 44 ppm MnCl_2 bewirkt eine Verschiebung der Linienbreite um 95°C gegenüber reinem LiCl .

Wenn man nur die Wechselwirkung des ^7Li -Kernspins mit dem Mn^{2+} -Elektronenspin berücksichtigt, dann ergibt die Berechnung der statischen Linienbreite nach Gleichung (5.42) für einen Anteil von 216 ppm MnCl_2 $\Delta B^0 = 66,0\text{ G}$ und für 44 ppm MnCl_2 $\Delta B^0 = 29,8\text{ G}$. Die experimentell bestimmte statische Linienbreite ist jedoch ebenso groß wie in reinem LiCl und nicht vom MnCl_2 -Gehalt abhängig. Bei Raumtemperatur ist ein Einfluß der Mn^{2+} -Elektronenspins wegen der kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit (10^{-8} bis 10^{-10} s) und der damit verbundenen raschen Umrufen-

tierung der Elektronenspins im äußeren Magnetfeld nicht feststellbar. Die statischen Wechselwirkungen zwischen Kern- und Elektronenspin nehmen mit sinkender Temperatur zu. Nach Linienbreitenmessungen von Jennings ¹⁴¹⁾ ist erst bei einer Temperatur von 4 K eine Linienverbreiterung zu beobachten. Für eine Dotierung von 1000 ppm MnCl_2 in LiCl folgt aus seinen Messungen bei $T = 4 \text{ K}$ $\Delta B = 6,9 \text{ G}$; für 1 % MnCl_2 wurde $\Delta B = 16 \text{ G}$ bestimmt.

Da die Linienbreiten, die in dieser Arbeit oberhalb von Raumtemperatur gemessen wurden, durch den Mn^{2+} -Elektronenspin nicht beeinflusst werden, können aus den beobachteten Linienverschmälerungen direkt die Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen berechnet werden. Diese sind in Abb. 5.37 in

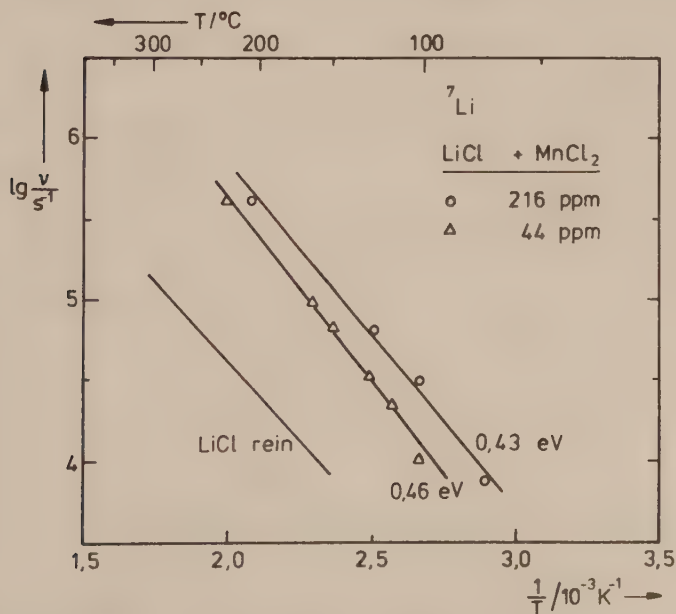


Abb. 5.37: Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen v_{Li} in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ aus ΔB -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Wegen des größeren Leerstellenangebots bei Zusatz der Mn^{2+} -Ionen sind die Sprungfrequenzen gegenüber denen in reinem LiCl erhöht. Die Schwellenenthalpie für den Platzwechsel der Li^+ -Ionen beträgt bei einem Zusatz von 216 ppm MnCl_2 $H_m = (0,43 \pm 0,04)$ eV und bei 44 ppm MnCl_2 $H_m = (0,46 \pm 0,04)$ eV. Die Werte stimmen mit den Enthalpien, die für die MgCl_2 -Dotierungen ermittelt wurden, gut überein.

5.5.4 ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ und $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$

Abbildung 5.38 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des ^7Li -Absorptionssignals in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$ für zwei verschiedene Proben mit ähnlichen Stoffmengenanteilen. Die durchgezogene Kurve beschreibt den

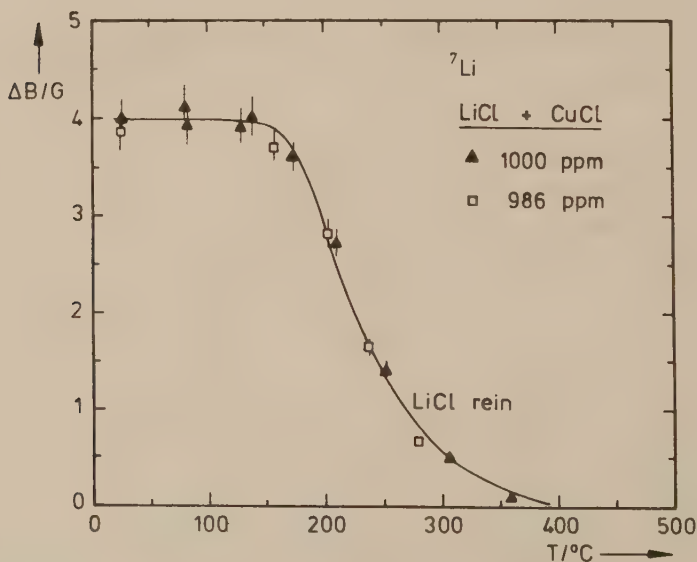


Abb. 5.38: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{CuCl}$

Verlauf der Linienbreite in reinem Lithiumchlorid. Die Linienbreiten der mit CuCl dotierten Substanzen zeigen genau den gleichen Verlauf. Daraus kann man schließen, daß die Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen durch einen Zusatz von 1000 ppm CuCl nicht erhöht werden. Bei einem Einbau der Cu^+ -Ionen auf Li^+ -Gitterplätze ist auch keine Veränderung im Platzwechselverhalten der Li^+ -Ionen zu erwarten.

Bei der Dotierung mit Cu^{2+} -Ionen sollten dagegen wie bei Mg^{2+} - und Mn^{2+} -Dotierungen zusätzliche Kationenleerstellen entstehen, die zu einer Verschiebung der Linienverschmälerung und einer Erhöhung der Li^+ -Sprungfrequenzen Anlaß geben. Die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen für Zusätze von 428 und 807 ppm Cu^{2+} sind in Abb. 5.39 aufgezeichnet.

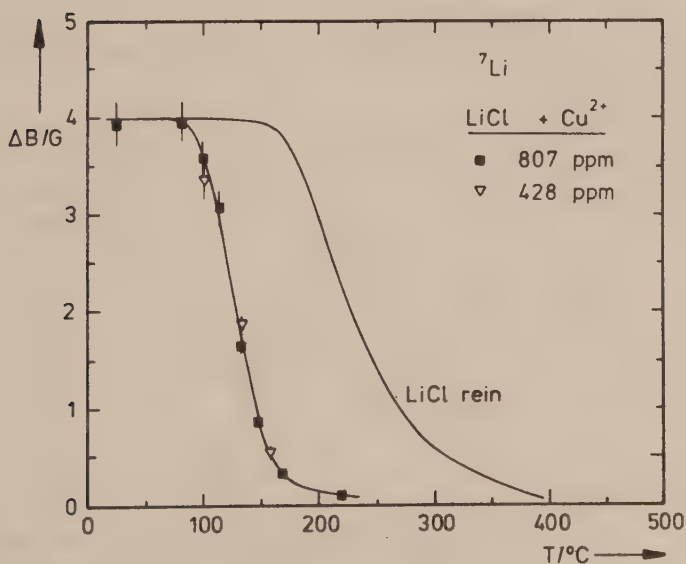


Abb. 5.39: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB von ^7Li in $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$

Die statische Linienbreite beträgt wie in reinem LiCl 4,0 G. Die Wechselwirkung zwischen dem ${}^7\text{Li}$ -Kernspin und dem Cu^{2+} -Elektronenspin hat demnach bei Raumtemperatur keinen Einfluß auf die Linienbreite des ${}^7\text{Li}$ -Absorptionssignals. Die Linienbreite verschmälert im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C. Für beide Dotierungen wird der gleiche Verlauf der Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Die Verschmälerung ist gegenüber der in reinem LiCl um 105 °C zu tieferer Temperatur verschoben ($T_{1/2} = 125$ °C). Die Verschiebung der Linienverschmälerung ist trotz der größeren Fremdionengehalte geringer als die Verschiebung, die von 173 ppm MgCl_2 verursacht wird ($T_{1/2} = 105$ °C).

Die Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Sprungfrequenzen läßt sich, wie aus Abb. 5.40 hervorgeht, für beide Cu^{2+} -Dotierungen gemeinsam durch einen

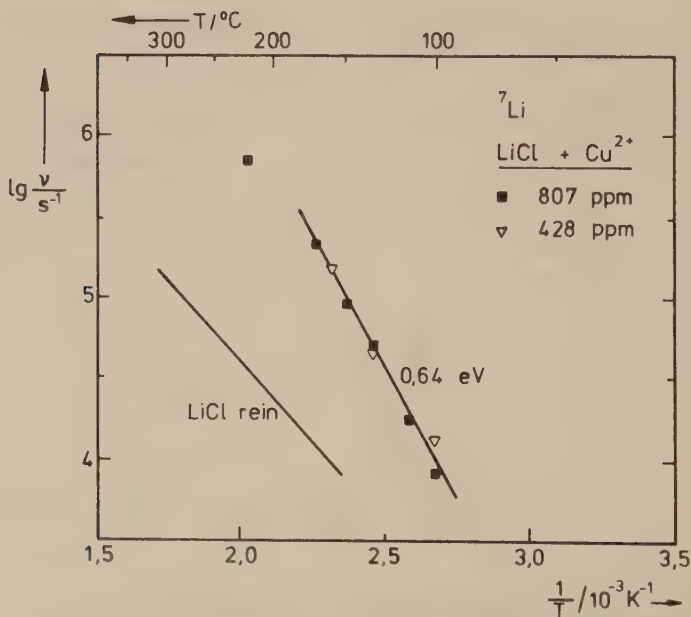


Abb. 5.40: Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen ν_{Li} in $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ aus ΔB -Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

Arrhenius-Ansatz beschreiben. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = (0,64 \pm 0,06)$ eV. Dieser Wert ist um 0,18 eV höher als die Schwellenenthalpie für einen Li^+ -Platzwechsel, die aus den MgCl_2 - und MnCl_2 -Dotierungen im Mittel zu 0,46 eV bestimmt wurde. Die höhere Aktivierungsenergie und die Beobachtung, daß die Li^+ -Sprungfrequenzen bei verschiedenen Cu^{2+} -Gehalten gleich groß sind, deuten auf eine starke Assoziation zwischen Cu^{2+} -Ionen und Kationenleerstellen oder auf eine beschränkte Löslichkeit der Cu^{2+} -Ionen im LiCl -Gitter hin.

6 Diskussion der Ergebnisse und vergleichende Betrachtungen

Zur Untersuchung der Diffusion in mit zweiwertigen Kationen dotiertem Lithiumchlorid wurden verschiedene Meßverfahren angewandt, nämlich die kernmagnetische Resonanz zur Bestimmung der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit und der Linienbreite sowie die Elektronenspinresonanz. Die Interpretation der mit den einzelnen Verfahren erzielten Ergebnisse ist häufig schwierig und nur mit zusätzlichen Informationen möglich. Aus diesem Grund werden die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Ergebnisse nun im Zusammenhang diskutiert. In den Abschnitten 6.1 und 6.2 wird der Einfluß des diamagnetischen Mg^{2+} -Ions und des paramagnetischen Mn^{2+} -Ions auf die Diffusion in LiCl beschrieben. Im Vergleich zu diesen Resultaten wird anschließend in Abschnitt 6.3 der Einfluß des paramagnetischen Cu^{2+} -Ions diskutiert.

6.1 Diffusion in LiCl + MgCl_2

Die Untersuchungen an dem System LiCl + MgCl_2 verfolgten zwei Ziele. Da bei der Dotierung von Lithiumchlorid mit MgCl_2 gleichzeitig Kationenleerstellen gebildet werden, sollte einerseits die Diffusion der Leerstellen selbst und andererseits der Einfluß der Leerstellen auf die Platzwechselsvorgänge der Li^+ -Ionen untersucht werden. Damit beschäftigen sich die Abschnitte 6.1.1 und 6.1.2. In Abschnitt 6.1.3 wird ein Vergleich mit bereits bekannten Ergebnissen aus Leitfähigkeitsmessungen angestellt.

6.1.1 Leerstellendiffusion

Bei der Dotierung von Lithiumchlorid mit MgCl_2 werden die Mg^{2+} -Ionen auf Li^+ -Gitterplätzen in den Kristall eingebaut. Die dabei entstehenden überschüssigen Ladungen werden durch eine entsprechende Anzahl von Kationenleerstellen kompensiert; ein Li^+ -Ion wird durch ein Mg^{2+} -Ion und eine Leerstelle substituiert.

Die Diffusion von atomaren Gitterfehlern kann mit Hilfe der Kernspin-Gitter-Relaxation an Kernen verfolgt werden, die ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen. Daher ist es möglich, die Diffusion der Kationenleerstellen in LiCl durch die Relaxation des ³⁵Cl-Kerns zu beobachten. Aus vergleichbaren Untersuchungen an anderen mit zweiwertigen Kationen dotierten Alkalihalogeniden kann man folgern^{15, 154, 179, 180}, daß die Leerstellendiffusion in LiCl ein Relaxationsmaximum zwischen Raumtemperatur und etwa 300 °C verursacht.

Man kann die Temperatur T_2^* des "Leerstellenmaximums" bei der Meßfrequenz ν_2 mit Hilfe der Gleichung (5.57) abschätzen, wenn die Maximumtemperatur T_1^* der ⁷¹Li-Relaxation an einer mit MgCl₂-dotierten Probe bei der Frequenz ν_1 bekannt ist:

$$T_2^* = E_a \cdot T_1^* / (E_a + kT_1^* \cdot \ln \frac{\nu_1}{x\nu \cdot \nu_2}) \quad (6.1)$$

Mit $E_a = 0,46$ eV, $T_1^* = 480$ °C und $x\nu = 835$ ppm ergibt sich beispielsweise eine Maximumtemperatur $T_2^* = 110$ °C.

Den Erwartungen entsprechend wurde bei den T_1 -Messungen am Kern ³⁵Cl ein Maximum bei (120 ± 5) °C gefunden (Abb. 5.19). Die maximalen Relaxationsraten sind bei Zusätzen von 91, 173 und 442 ppm linear vom MgCl₂-Stoffmengenanteil abhängig (s. Abb. 5.21). Die Lage des Maximums ist dagegen vom MgCl₂-Gehalt unabhängig. Diese Beobachtungen stimmen mit den theoretischen Vorhersagen überein. Man kann aus den experimentell bestimmten $\Delta(1/T_1)^*$ -Werten ableiten, daß Kationenleerstellen bis zu einem Gehalt von 5 ppm noch sicher durch die ³⁵Cl-Relaxation nachgewiesen werden können.

Aus den maximalen Relaxationsraten ergibt sich für einen Zusatz von 100 ppm MgCl₂ $\Delta(1/T_1)^* = 18 \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich dazu ist die nach dem Punktladungsmodell mit Gleichung (5.38) für punktförmige Überschußladungen abgeschätzte Relaxationsrate $(1/T_1)^*$ um einen Faktor 3,6 größer. Die Relaxationsraten im Bereich des Maximums beruhen auf der Wechselwirkung der Quadrupolmomente der ³⁵Cl-Kerne mit den zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten, die von der Bewegung der Kationenleerstellen hervorgerufen werden. Die Leerstellen können als

fehlende Punktladungen aufgefaßt werden, die Gitterverzerrungen verursachen und dadurch elektrische Feldgradienten erzeugen.

Die aus den Relaxationsraten ermittelten Sprungfrequenzen der Leerstellen sind unabhängig vom MgCl_2 -Stoffmengenanteil. Sie lassen sich in der Auftragung $\lg \nu_v$ gegen $1/T$ durch eine Gerade beschreiben, aus der sich für den Platzwechsel der Kationenleerstellen eine Aktivierungsenergie von $H_m = (0,46 \pm 0,04) \text{ eV}$ ergibt (siehe Abb. 5.22).

Die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit am Kern ^{35}Cl haben gezeigt, daß bei der Dotierung von Lithiumchlorid mit dem zweiwertigen Kation Mg^{2+} Kationenleerstellen gebildet werden und diese ein Relaxationsmaximum bei $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ hervorrufen.

6.1.2 Diffusion der Li^+ -Ionen

Die Relaxation des ^7Li -Kerns erfolgt in Lithiumchlorid durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Daher kann durch temperaturabhängige Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit und der Linienbreite am Kern ^7Li die Diffusion der Li^+ -Ionen selbst verfolgt werden. Aus dem Maximum, das die Relaxationsrate $1/T_1$ in reinem Lithiumchlorid durchläuft, wurden die Li^+ -Sprungfrequenzen im Eigenfehlordnungsbereich berechnet. Der Platzwechsel der Li^+ -Ionen findet in diesem Bereich über die thermisch erzeugten Kationenleerstellen statt.

Wenn Lithiumchlorid mit dem diamagnetischen Mg^{2+} -Ion dotiert wird, beobachtet man bei T_1 -Messungen am ^7Li -Kern ein Relaxationsmaximum, das die gleiche Höhe aufweist wie das Maximum in reinem LiCl (s. Abb. 5.8). In beiden Substanzen wird die Relaxationsrate durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ^7Li -Kerne untereinander und der ^7Li -Kerne mit den beiden Cl -Isotopen bestimmt. Für diese Wechselwirkung kann die Relaxationsrate berechnet werden, und man findet eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Relaxationsraten.

Die Relaxationsmaxima in den mit MgCl_2 dotierten Proben sind gegenüber dem Maximum in reinem LiCl zu tieferen Temperaturen verschoben. Die

Verschiebung, die mit zunehmendem Mg²⁺-Gehalt größer wird, kommt durch die Erhöhung der Li⁺-Sprungfrequenzen zustande. Die Sprungfrequenz der Li⁺-Ionen erreicht bereits bei tieferen Temperaturen die Größe der Larmorfrequenz.

Die Dotierung mit Mg²⁺-Ionen bedingt eine zunehmende Anzahl von Kationenleerstellen. Aufgrund des zusätzlichen Leerstellenangebotes erhöht sich die Sprungfrequenz der Li⁺-Ionen im Fremdfehlordnungsreich, und zwar in gleichem Maße, wie der Gehalt an Leerstellen zunimmt. Für eine Zunahme des Mg²⁺-Stoffmengenanteils um einen Faktor 4,8 von 173 auf 835 ppm steigt die Sprungfrequenz der Li⁺-Ionen um einen Faktor 4,2 (siehe auch Abb. 5.9).

Bei einem Platzwechsel der Li⁺-Ionen über Leerstellen ist die Li⁺-Sprungfrequenz ν_{Li} für eine gegebene Temperatur abhängig von der Leerstellen-Sprungfrequenz ν_v :

$$\nu_{Li} = x_v \cdot \nu_v \quad (6.2)$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung soll nun beispielsweise für eine Temperatur von 300 °C und einen Mg²⁺-Zusatz von 173 ppm überprüft werden. Wenn keine Assoziation vorliegt, ist der Stoffmengenanteil an freien Kationenleerstellen x_v gleich dem der zugesetzten Mg²⁺-Ionen x_{Mg} . Bei der Berechnung der Leerstellen-Sprungfrequenzen, die in Abb. 6.1 dargestellt sind, wurden Korrelationseffekte vernachlässigt. Wenn man aber die Absolutwerte der Sprungfrequenzen ν_{Li} und ν_v miteinander vergleichen will, sind die Leerstellen-Sprungfrequenzen mit einem Korrelationsfaktor $f = 0,7$ zu korrigieren. Man erhält dann durch Extrapolation der Geraden für die Leerstellen-Sprungfrequenzen bei 300 °C $\nu_v = 2,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Mit $x_v = 1,73 \cdot 10^{-4}$ stimmt das Produkt $x_v \cdot \nu_v$ genau mit der Sprungfrequenz der Li⁺-Ionen $\nu_{Li} = 4,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, die aus den T₁-Messungen am ⁷Li-Kern ermittelt wurde, überein. Aus Tabelle 6.1 geht hervor, daß auch für die Dotierungen mit 835 und 91 ppm MgCl₂ die Beziehung (6.2) gut erfüllt ist. Daraus kann man schließen, daß alle Kationenleerstellen, die bei Zusatz von Mg²⁺-Ionen entstehen, zur Relaxation des ⁷Li-Kerns beitragen. Für eine Assoziation zwischen Mg²⁺-Ionen und Leerstellen gibt es keinen Hinweis.

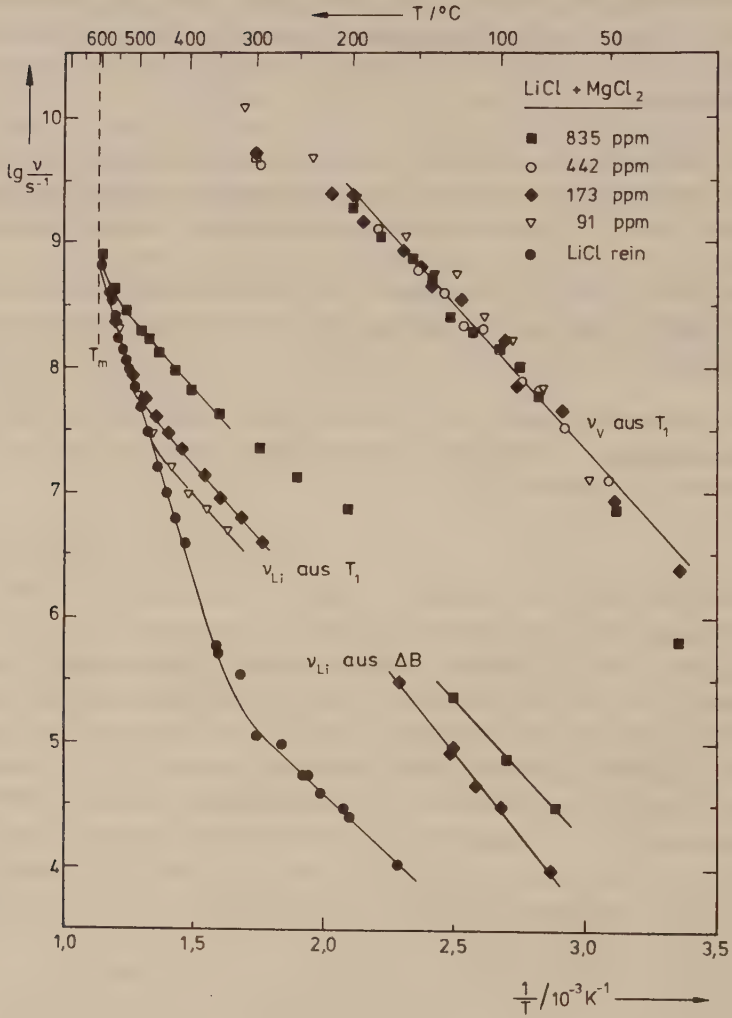


Abb. 6.1: Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen ν_{Li} und der Kationenleerstellen ν_V in $LiCl + MgCl_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Tab. 6.1: Vergleich von Li⁺-Sprungfrequenzen ν_{Li} , die bei $T = 300$ °C aus T_1 -Messungen am Kern ^7Li in LiCl + MgCl₂ ermittelt wurden, mit Li⁺-Sprungfrequenzen, die nach $\nu_{Li} = x_v \cdot \nu_v$ berechnet wurden. Die Sprungfrequenz der Leerstellen beträgt bei 300 °C $\nu_v = 2,60 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

$\frac{x_v}{10^{-6}}$	$\frac{x_v \cdot \nu_v}{10^6 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{\nu_{Li}}{10^6 \text{ s}^{-1}}$
835	21,7	18,5
173	4,5	4,5
91	2,4	2,6

In Abbildung 6.1 sind auch die Li⁺-Sprungfrequenzen aufgetragen, die aus Messungen der Linienbreite am Kern ^7Li ermittelt wurden. Sie stellen eine wertvolle Ergänzung der Sprungfrequenzen aus den T_1 -Messungen bei tiefen Temperaturen dar. In reinem Lithiumchlorid wurden die Li⁺-Sprungfrequenzen bei $T > 400$ °C aus T_1 -Messungen und bei $T < 400$ °C aus Linienbreitenmessungen bestimmt. Im Temperaturbereich zwischen 350 und 300 °C ist der Übergang vom Eigenfehlordnungsbereich in den Fremdfehlordnungsbereich zu beobachten. Dieser Übergang äußert sich in einer Verringerung der Aktivierungsenergie für die Li⁺-Sprünge von 1,36 eV oberhalb von 350 °C nach 0,39 eV bei tieferen Temperaturen.

Für zwei MgCl₂-haltige Proben lassen sich die Li⁺-Sprungfrequenzen, die bei $T > 200$ °C aus T_1 -Messungen und bei $T < 170$ °C aus Linienbreitenmessungen bestimmt wurden, miteinander vergleichen. Aus Abb. 6.1 geht hervor, daß sich die Sprungfrequenzen recht gut ergänzen. Auch die Aktivierungsenergien stimmen annähernd überein. Aus den T_1 -Messungen ergibt sich $H_m = (0,46 \pm 0,04) \text{ eV}$, aus der Linienverschmälerung erhält man $H_m = (0,45 \pm 0,04) \text{ eV}$ für einen Zusatz von 835 ppm MgCl₂ und $H_m = (0,51 \pm 0,04) \text{ eV}$ für 173 ppm MgCl₂.

Die Temperaturabhängigkeit der Leerstellen-Sprungfrequenzen, die aus den Relaxationsmaxima am Kern ^{35}Cl ermittelt wurden, ergibt ebenfalls eine Aktivierungsenergie $H_m = (0,46 \pm 0,04) \text{ eV}$. Die Übereinstimmung der aus den Li^+ - und Leerstellen-Sprungfrequenzen bestimmten Aktivierungsenergien zeigt, daß bei den verschiedenen Messungen der gleiche Platzwechselprozeß beobachtet wurde. Es handelt sich dabei um den Platzwechsel eines Li^+ -Ions mit einer Kationenleerstelle. Die Aktivierungsenergie H_m ist die Schwellenenthalpie für diesen Platzwechsel.

Aus den Li^+ -Sprungfrequenzen im Eigen- und Fremdfehlordnungsbereich kann die Enthalpie für die Bildung eines Schottky-Fehlerpaares H_s berechnet werden. Im Eigenfehlordnungsbereich gilt für die Sprungfrequenz ν_{Li} ⁴⁶⁾:

$$\nu_{\text{Li}} = \nu'_0 \cdot \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}H_s + H_m}{kT}\right] \quad (6.3)$$

Für die Aktivierungsenergie E_a , die in diesem Bereich aus den T_1 -Messungen am ^7Li -Kern in reinem LiCl ermittelt wurde, gilt daher:

$$E_a = \frac{1}{2} H_s + H_m \quad (6.4)$$

Mit $E_a = (1,36 \pm 0,05) \text{ eV}$ und $H_m = (0,46 \pm 0,04) \text{ eV}$ erhält man für die Schottky-Fehlordnungsenthalpie $H_s = (1,80 \pm 0,13) \text{ eV}$. In der Literatur ^{16, 181-183)} findet man für die Enthalpie Werte zwischen 1,66 und 2,12 eV. In diesen Arbeiten wurde H_s aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Eine ausführliche Gegenüberstellung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Resultaten aus Leitfähigkeitsmessungen erfolgt im nächsten Abschnitt.

Eine andere Möglichkeit, die Fehlordnungsenthalpie H_s abzuschätzen, ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Leerstellengehaltes bei hohen Temperaturen. Im Fremdfehlordnungsbereich ist der Stoffmengenanteil der Kationenleerstellen temperaturunabhängig, er entspricht dem Anteil der zugesetzten Mg^{2+} -Ionen. Im Eigenfehlordnungsbereich überwiegen dagegen die thermisch erzeugten Leerstellen, deren Gehalt mit

steigender Temperatur zunimmt. Für den Stoffmengengehalt der Kationen-leerstellen x_v gilt in diesem Bereich nach Gleichung (2.5):

$$x_v = x'_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_s}{2kT}\right) \quad (6.5)$$

Aus den T_1 -Messungen am ^7Li -Kern können drei Wertepaare für x_v und $1/T$ ermittelt werden. Der Übergang vom Fremd- zum Eigenfehlordnungsbereich geschieht bei der Temperatur, bei der die Anzahl der durch Mg^{2+} -Dotierung erzeugten Leerstellen genauso groß ist wie die der thermisch erzeugten Leerstellen. Die Temperatur für diesen Übergang kann aus den Li^+ -Sprungfrequenzen abgeschätzt werden. Sie ergibt sich jeweils aus dem Schnittpunkt der Geraden, die aus den Li^+ -Sprungfrequenzen der drei Dotierungen bestimmt wurden, mit der Geraden für die Sprungfrequenzen in der reinen Substanz. Unter Anwendung von Gleichung (6.5) erhält man dann eine Schottky-Fehlordnungsenthalpie von $H_s = (1,99 \pm 0,06)$ eV. Dieser Wert ist um 10 % größer als der zuvor berechnete Wert für H_s . Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß die Temperaturangaben für den Übergang vom Fremd- zum Eigenfehlordnungsbereich mit großen Fehlern behaftet sind, da dieser Übergang fließend erfolgt und durch den Schnittpunkt der Geraden nicht exakt erfaßt wird.

Für den Leerstellenanteil im Eigenfehlordnungsbereich ergibt sich:

$$x_v = 580 \cdot \exp\left[-\frac{(1,99 \pm 0,06) \text{ eV}}{2kT}\right] \quad (6.6)$$

Mit Gleichung (6.6) läßt sich nun der Gehalt an Kationenleerstellen bei der Schmelztemperatur von LiCl ($T_m = 605^\circ\text{C}$) berechnen; er beträgt $x_v = 1100$ ppm. Der Wert stimmt gut mit dem von Haven ¹⁶⁾ angegebenen Fehlordnungsgrad für LiCl überein. Die thermischen Fehlordnungsgrade der Lithiumhalogenide sind um etwa einen Faktor 10 größer als die der anderen Alkalihalogenide. Für Lithiumbromid wurde aus Kernresonanzmessungen sogar ein Fehlordnungsgrad von 5000 ppm am Schmelzpunkt ermittelt ¹⁸⁴⁾.

Für die Diffusion der Li^+ -Ionen in LiCl, das mit MgCl_2 dotiert ist, ergibt sich folgendes Bild: Die Platzwechsel der Li^+ -Ionen über die im Gitter

vorhandenen Kationenleerstellen rufen ein Maximum der Relaxationsrate des ${}^7\text{Li}$ -Kerns hervor. Die Höhe dieses Maximums wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ${}^7\text{Li}$ -Kernspins untereinander und mit den beiden Cl-Isotopen bestimmt. Die Ursache für die Verschiebung des Relaxationsmaximums mit steigendem Mg^{2+} -Gehalt zu tieferer Temperatur ist eine Zunahme der Li^+ -Sprungfrequenzen. Die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit und der Linienbreite am ${}^7\text{Li}$ -Kern zeigen, daß die Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen bei Zusatz von MgCl_2 proportional zum Mg^{2+} -Stoffmengenanteil zunehmen. Dies ist auf das erhöhte Angebot an Kationenleerstellen zurückzuführen, die bei der Dotierung mit Mg^{2+} -Ionen entstehen. Es gibt keinen Hinweis auf eine Assoziation zwischen Mg^{2+} -Ionen und Kationenleerstellen.

6.1.3 Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen

Während vergleichbare Ergebnisse aus Kernresonanz-Messungen an LiCl -Kristallen in der Literatur fehlen, gibt es eine Reihe Arbeiten, die über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an mit zweiwertigen Kationen dotiertem Lithiumchlorid berichten. Besonders geeignet für einen Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit sind Leitfähigkeitsmessungen von Haven ¹⁶⁾ an LiCl mit MgCl_2 -Zusätzen.

Wenn zur Ionenleitfähigkeit und zur Diffusion die Bewegung der gleichen Gitterfehler beiträgt, dann liefert die Nernst-Einstein-Beziehung einen Zusammenhang zwischen der Ionenleitfähigkeit σ und dem Diffusionskoeffizienten D ⁴⁵⁾:

$$\sigma T = \frac{n e^2}{k} \cdot D \quad (6.7)$$

mit $n = 4/d^3$: Teilchenzahldichte
 d : Gitterkonstante
 e : Elementarladung
 k : Boltzmann-Konstante

Der Diffusionskoeffizient D ist mit der Sprungfrequenz ν eines Teilchens über folgende Beziehung verknüpft:

$$D = \frac{1}{6} \nu l^2 \quad (6.8)$$

Mit l ist die Sprungweite eines Teilchens bezeichnet. Wenn nur Sprünge über nächste Nachbarplätze ausgeführt werden, gilt $l = d/\sqrt{2}$. Mit Hilfe der Gleichungen (6.7) und (6.8) wurden die Ionenleitfähigkeiten, die Haven in reinem LiCl und in zwei mit MgCl₂ dotierten Kristallen gemessen hat, in die Sprungfrequenzen ν der Li⁺-Ionen umgerechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 6.2 im Vergleich zu den aus den T_1 -Messungen ermittelten Li⁺-Sprungfrequenzen dieser Arbeit graphisch dargestellt. Die Sprungfrequenzen in reinem Lithiumchlorid zeigen eine gute Übereinstimmung, diejenigen in den dotierten Proben ergänzen sich gegenseitig.

Im Fremdfehlordnungsbereich steigt nach Gleichung (6.2) die Sprungfrequenz ν_{Li} für eine gegebene Temperatur linear mit dem Gehalt an Kationenleerstellen x_v , bzw. mit dem Gehalt an Mg²⁺-Ionen x_{Mg} . In einer Auftragung $\lg \nu_{Li}$ gegen $\lg x_{Mg}$ kann diese Proportionalität überprüft werden. Aus Abb. 6.3 geht hervor, daß sich die Abhängigkeit der Sprungfrequenzen aus den T_1 -Messungen vom Fremdionengehalt gut durch eine Gerade beschreiben läßt. Die Werte, die aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelt wurden, weichen nur geringfügig von dieser Geraden ab. Eine mögliche einfache Erklärung dafür ist, daß die von Haven angegebenen Mg²⁺-Gehalte etwas größer sind als die tatsächlich vorhandenen. Insgesamt findet man eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den aus T_1 -Messungen und Leitfähigkeitsmessungen berechneten Li⁺-Sprungfrequenzen.

Analog zu den Kernresonanz-Messungen können auch aus den Ionenleitfähigkeiten Werte für H_m und H_s bestimmt werden. In Tabelle 6.2 sind die von verschiedenen Autoren publizierten Daten zusammengestellt. Die Angaben für H_m liegen im Bereich von 0,41...0,59 eV und für H_s im Bereich von 1,66...2,12 eV. Innerhalb dieser Bereiche liegen auch die aus den Messungen der Relaxationszeit T_1 berechneten Enthalpien. Es besteht

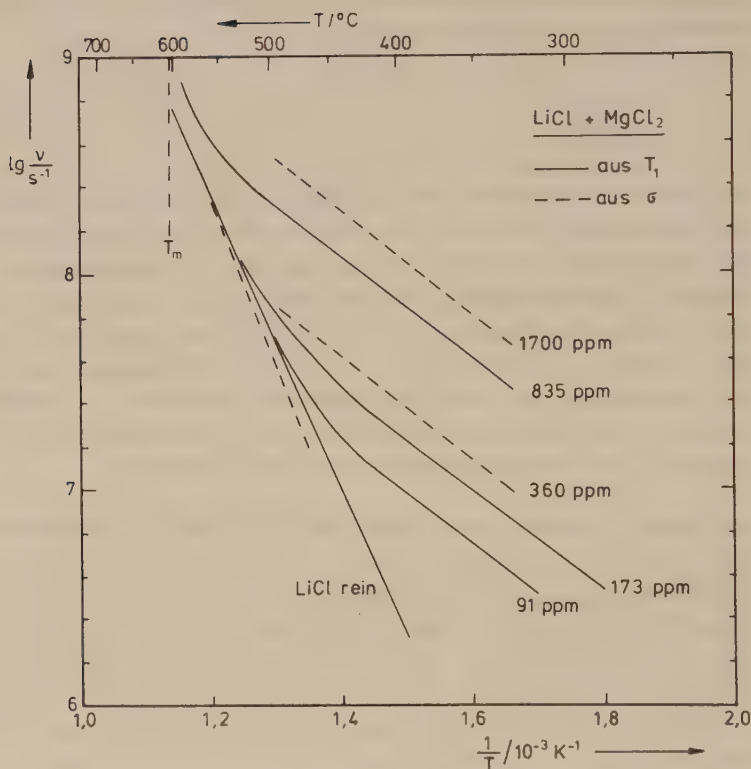


Abb. 6.2: Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen in reinem $LiCl$ und $LiCl + MgCl_2$, ermittelt aus Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und der Ionenleitfähigkeit σ (Werte von Haven ¹⁶⁾)

also eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Daten aus der Literatur. In Ergänzung zu den Resultaten aus Leitfähigkeitsmessungen enthält Tabelle 6.2 auch einen Wert für die Schwellenenthalpie H_m eines Li^+ -Sprungs, der von Dryden und Meakins ¹⁸⁴⁾ aus Messungen der dielektrischen Relaxationszeit τ an $LiCl + MgCl_2$ ermittelt wurde. Der Wert stimmt gut mit dem von Haven ¹⁶⁾ und dem in dieser Arbeit gefundenen H_m -Wert überein.

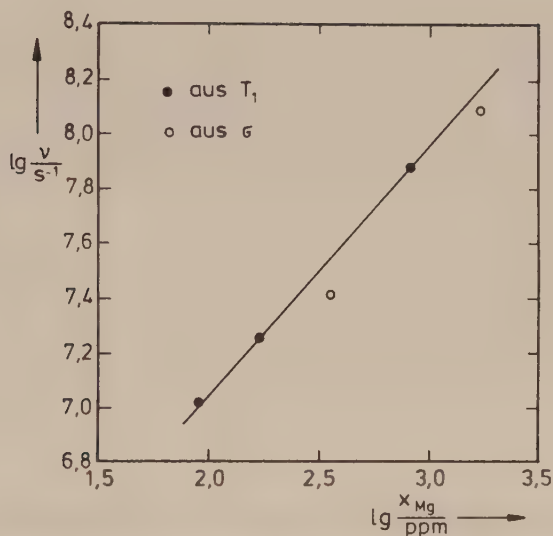


Abb. 6.3: Abhängigkeit der aus T_1 -Messungen und Leitfähigkeitsmessungen (Haven¹⁶⁾) bestimmten Li^+ -Sprungfrequenzen vom Mg^{2+} -Stoffmengenanteil in LiCl + MgCl₂ bei $T = 400$ °C in logarithmischer Darstellung

Tab. 6.2: Platzwechsel- und Fehlordnungsenthalpien in LiCl

Autor	M^{2+}	Meß- größe	H_m / eV	H_s / eV	$(H_s/2 + H_m)/eV$
Dryden ¹⁸⁴⁾	Mg	τ	0,42	—	—
Ginnings ¹⁸¹⁾	—	σ	0,59	1,66	1,42
Haven ¹⁶⁾	Mg	σ	0,41	2,12	1,47
Pantaloni ¹⁸²⁾	Cd	σT	0,51	1,67	1,35
Sharon ¹⁸³⁾	Ca	σT	$0,59 \pm 0,03$	$1,66 \pm 0,03$	1,42
diese Arbeit	Mg	T_1	$0,46 \pm 0,04$	$1,80 \pm 0,13$	$1,36 \pm 0,05$

6.2 Diffusion in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$

Das System $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ soll insbesondere im Vergleich zu den Ergebnissen der MgCl_2 -Dotierungen diskutiert werden. Das Mn^{2+} -Ion ist wie das Mg^{2+} -Ion ein zweiwertiges Kation, das beim Einbau in das LiCl -Gitter die Bildung von Kationenleerstellen bedingt. Der Einfluß auf die Quadrupol-Wechselwirkung des ^{35}Cl -Kerns sollte daher, wie in Abschnitt 6.2.1 untersucht wird, für beide Dotierungen ähnlich sein. Unterschiedlich ist dagegen das Relaxationsverhalten des ^7Li -Kerns, weil der Elektronenspin des paramagnetischen Mn^{2+} -Ions zusätzlich zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung des ^7Li -Kerns beiträgt. In Abschnitt 6.2.2 wird erläutert, wie die Gegenwart von Mn^{2+} -Ionen die Diffusion der Li^+ -Ionen beeinflusst.

6.2.1 Leerstellendiffusion in Gegenwart von Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziaten

Die Relaxationsrate des ^{35}Cl -Kerns durchläuft in den mit MnCl_2 dotierten Proben bei $T^* = 118^\circ\text{C}$ ein Maximum, welches von der Bewegung der Kationenleerstellen verursacht wird. Wenn man den Verlauf der Relaxationsraten zwischen Raumtemperatur und 600°C mit dem der MgCl_2 -Dotierungen vergleicht (Abb. 5.19 und 5.23), so stellt man einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf fest. Die Temperatur des "Leerstellenmaximums" stimmt für die beiden Fremdionen Mg^{2+} und Mn^{2+} überein.

Verschieden ist aber die Abhängigkeit der Maximumshöhe vom Fremdionengehalt. Mit steigendem Mg^{2+} -Gehalt nimmt die maximale Relaxationsrate linear zu (siehe Abb. 5.21). Für einen Zusatz von 100 ppm MgCl_2 ist eine maximale Relaxationsrate von $\Delta(1/T_1)^* = 18\text{ s}^{-1}$ zu erwarten. Bei der Dotierung mit MnCl_2 verläuft der Anstieg der Relaxationsrate dagegen proportional zu $\sqrt{x_{\text{Mn}}}$ (siehe Abb. 5.26). Daraus ergibt sich für einen Zusatz von 100 ppm MnCl_2 $\Delta(1/T_1)^* = 29\text{ s}^{-1}$. Bei gleichen Stoffmengenanteilen an Mg^{2+} und Mn^{2+} weist also das "Leerstellenmaximum" bei der Dotierung mit MnCl_2 eine größere Relaxationsrate auf. Wenn das Maximum nur durch die Bewegung freier Leerstellen zustande käme, dann sollte die Relaxationsrate unabhängig von der Art des Fremdions sein. Da es im Falle der MgCl_2 -Dotierung keinen Hinweis auf eine Assoziation

zwischen Mg²⁺-Ionen und Leerstellen gibt, wird angenommen, daß alle vorhandenen Leerstellen als freie Leerstellen zur Relaxation beitragen. Beim Zusatz von MnCl₂ sind sowohl freie als auch an Mn²⁺-Ionen assoziierte Leerstellen vorhanden. Beide Arten von Leerstellen leisten einen Beitrag zur Relaxationsrate; dabei überwiegt, wie im folgenden gezeigt wird, der Beitrag der assoziierten Leerstellen denjenigen der freien.

Die Existenz von Mn²⁺-Leerstelle-Assoziaten wurde mit Hilfe der ESR-Messungen quantitativ nachgewiesen. Aus der Zunahme der Linienintensitäten zwischen Raumtemperatur und 400 °C wurde der Assoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Mn²⁺-Gehalt berechnet (Abschnitt 4.3.2). Danach ergeben sich bei der Temperatur des "Leerstellenmaximums" Assoziationsgrade zwischen $p = 0,26$ für einen Zusatz von 44 ppm MnCl₂ und $p = 0,74$ für 1020 ppm MnCl₂.

Bei Kenntnis des Assoziationsgrades p können die Stoffmengenanteile der assoziierten Leerstellen x_{MnV} und der freien Leerstellen x_v berechnet werden (siehe Abschnitt 2.3):

$$x_{\text{MnV}} = p \cdot x_{\text{Mn}}$$

$$x_v = (1 - p) x_{\text{Mn}} \quad (6.9)$$

Mit x_{Mn} ist der Gesamt-mangangehalt in der Probe bezeichnet. Wenn die Stoffmengenanteile der freien und assoziierten Leerstellen bekannt sind, können auch deren Beiträge zu der experimentell bestimmten Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)_{\text{exp}}$ abgeschätzt werden. Die durch freie Leerstellen verursachte Relaxationsrate $(1/T_1)_v^*$ wird mit Gleichung (5.59) berechnet, die sich für die Dotierung mit Mg²⁺-Ionen ergab. Da sich die experimentell bestimmte Relaxationsrate additiv aus den Beiträgen der freien und assoziierten Leerstellen zusammensetzt¹⁸⁵⁾, erhält man die Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{MnV}}$, die auf die Bewegung der assoziierten Leerstellen zurückzuführen ist, über folgende Beziehung:

$$\left(\Delta \frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_v + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{MnV}} \quad (6.10)$$

Tab. 6.3: Beiträge der freien und an Mn^{2+} -Ionen assoziierten Leerstellen zur experimentell bestimmten maximalen Relaxationsrate in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$. Die Stoffmengengehalte der Leerstellen x_v und $x_{\text{Mn}v}$ wurden mit Hilfe des aus ESR-Messungen bestimmten Assoziationsgrades p bei $T = 120^\circ\text{C}$ berechnet.

$\frac{x_m}{\text{ppm}}$	$\frac{\Delta(1/T_1)_{\text{exp}}^*}{\text{s}^{-1}}$	p	$\frac{x_v}{\text{ppm}}$	$\frac{(1/T_1)_v}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{x_{\text{Mn}v}}{\text{ppm}}$	$\frac{(1/T_1)_{\text{Mn}v}}{\text{s}^{-1}}$
44	14	0,26	33	7	11	7
87	27	0,37	55	10	32	17
216	49	0,53	102	18	114	31
1020	115	0,74	265	45	755	70

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß bei 120°C die Bewegungen der freien und der an Mn^{2+} -Ionen assoziierten Leerstellen zur Relaxation des ^{35}Cl -Kerns beitragen. Der Bewegungsprozeß einer assoziierten Leerstelle kann als Rotation der Leerstelle um das Fremdion beschrieben werden. Die Wirksamkeit der assoziierten Leerstellen, das ist die Relaxationsrate, die von einer gleich großen Anzahl von Assoziaten hervorgerufen wird, ist in den vier untersuchten Proben sehr unterschiedlich. Sie nimmt mit steigendem Gehalt an Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziaten stark ab.

Berg et al. ¹⁸⁶⁾ haben vergleichbare Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit am Kern ^{23}Na in $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ durchgeführt. Sie kommen ebenfalls zu dem Schluß, daß sowohl freie Kationenleerstellen als auch Leerstellen, die mit Ca^{2+} -Ionen assoziiert sind, zur Relaxation beitragen.

Da das "Leerstellenmaximum" in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ von den Platzwechselprozessen der freien und assoziierten Kationenleerstellen verursacht wird, sollten beide Arten von Leerstellen ähnliche Sprungfrequenzen besitzen. Nach Barr und Lidiard ¹⁸⁷⁾ ist die Sprungfrequenz einer freien Leerstelle im allgemeinen so groß wie die einer assoziierten Leerstelle, bei der ein Leerstellen-Sprung von einem nächsten Gitterplatz des Fremdions zu

einem anderen erfolgt. Bei deutlich verschiedenen Sprungfrequenzen von freien und assoziierten Leerstellen müßten im Tieftemperaturbereich zwei Relaxationsmaxima auftreten. Dies bestätigen die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Borgelt¹⁸⁸⁾ am Kern ³⁵Cl bei 5 MHz in dem System NaCl + CaCl₂, wo tatsächlich zwei Maxima zu beobachten sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Leerstellen-Sprungfrequenzen in LiCl + MnCl₂ läßt sich für alle Dotierungen in der Auftragung $\lg \nu$ gegen $1/T$ bei Temperaturen unterhalb von 180 °C durch eine Gerade beschreiben (siehe Abb. 5.27). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Schwellenenthalpie für den Platzwechsel einer Leerstelle mit einem benachbarten Li⁺-Ion von $H_m = (0,50 \pm 0,05)$ eV. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem aus den MgCl₂-Dotierungen berechneten Wert, $H_m = (0,46 \pm 0,04)$ eV, sowie mit den aus Leitfähigkeitsmessungen anderer Autoren bestimmten H_m -Werten überein (siehe Tabelle 6.2).

Für die Assoziation einer Kationenleerstelle an ein Mn²⁺-Ion wurde aus der Intensitätszunahme der ESR-Linien mit steigender Temperatur eine Assoziationsenthalpie $\Delta H_a = -(0,35 \pm 0,02)$ eV bestimmt. Über Assoziationserscheinungen zweiwertiger Fremdionen in LiCl wird in der Literatur bisher nur wenig berichtet. Sharon und Pradhananga¹⁸⁹⁾ haben aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an SrCl₂-dotierten LiCl-Kristallen für die Assoziation zwischen einem Sr²⁺-Ion und einer Leerstelle eine Enthalpie $\Delta H_a = -(0,61 \pm 0,02)$ eV gefunden. Dieser Wert ist erheblich größer als der für die Assoziation eines Mn²⁺-Ions. Da der Ionenradius des Sr²⁺-Ions mit $r = 118$ pm größer ist als der Radius eines Mn²⁺-Ions mit $r = 83$ pm⁵³⁾ und die Assoziationsenergie mit steigendem Ionenradius zunimmt, ist der Unterschied in den Bindungsenthalpien verständlich. In NaCl-Kristallen findet man für die Bindung eines Mn²⁺-Ions an eine Kationenleerstelle Assoziationsenthalpien von $-0,39$ eV¹⁹⁾ beziehungsweise $-0,33$ eV¹⁸⁹⁾, welche mit der in dieser Arbeit bestimmten Assoziationsenthalpie in LiCl-Kristallen gut übereinstimmen.

Bei der bisherigen Diskussion der Leerstellendiffusion in LiCl, welches mit MgCl₂ oder MnCl₂ dotiert ist, wurde vorausgesetzt, daß die Relaxation des ³⁵Cl-Kerns auf der Quadrupol-Wechselwirkung mit den elektrischen Feldgradienten beruht, die von den Kationenleerstellen erzeugt werden. Ein

Vergleich der Relaxationsraten in den MgCl_2 - und MnCl_2 -Dotierungen zeigt, daß die Relaxationsraten der Mn^{2+} -haltigen Proben bei hohen Temperaturen um etwa einen Faktor 10 größer sind als die der Mg^{2+} -haltigen Proben (s. Abb. 5.19, 5.23 und 5.24). Führt man den Anstieg der Relaxationsrate bei hohen Temperaturen auf die zunehmende Beweglichkeit des Fremdions zurück, so erfolgt die Relaxation des Cl -Kerns durch die Wechselwirkung mit dem vom Fremdion erzeugten Feldgradienten. Da die Mg^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen eine ähnliche Größe haben, ist ein derart großer Unterschied in den Relaxationsraten durch Quadrupol-Wechselwirkung allein nicht zu erklären.

Im Fall des Mn^{2+} -Zusatzes ist darüber hinaus die Relaxation des ^{35}Cl -Kerns durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung möglich, da der Cl -Kernspin mit dem großen magnetischen Moment des paramagnetischen Mn^{2+} -Ions in Wechselwirkung treten kann. Die großen Relaxationsraten in den mit MnCl_2 dotierten Proben können durch einen zusätzlichen Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Relaxationsrate des ^{35}Cl -Kerns zustande kommen. Für einen Zusatz von 1020 ppm Mn^{2+} berechnet man für diese Wechselwirkung eine maximale Relaxationsrate $(1/T_1)_0^* = 610 \text{ s}^{-1}$. Die experimentell bestimmte Relaxationsrate dieser Dotierung beträgt bei 595°C $1/T_1 = 1000 \text{ s}^{-1}$. Die großen Relaxationsraten, die in den mit MnCl_2 dotierten LiCl -Proben bei hohen Temperaturen gemessen wurden, sind also sowohl durch einen Beitrag der Quadrupol-Wechselwirkung als auch durch einen Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Relaxation des ^{35}Cl -Kerns zu verstehen.

Ein ähnliches Ergebnis wird auch von Satoh ¹⁹⁰⁾ für Messungen der Spingitter-Relaxationszeit am Kern ^{23}Na in $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$ berichtet. Satoh findet ein "Leerstellenmaximum" bei $T^* = 315^\circ\text{C}$ und ein zweites Maximum bei $T^* = 555^\circ\text{C}$. Letzteres wird durch die Diffusion der Mn^{2+} -Ionen hervorgerufen. Die Höhe des Relaxationsmaximums wird durch den Beitrag der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Na -Kernspins mit dem Mn^{2+} -Elektronenspin zur Relaxationsrate erklärt.

6.2.2 Diffusion der Li⁺-Ionen

Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate am Kern ⁷Li in den mit MnCl₂ dotierten LiCl-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben Relaxationsmaxima, deren Höhen mit steigendem Mn²⁺-Gehalt zunehmen und deren Lagen sich gleichzeitig zu tieferen Temperaturen verschieben. Die Maxima unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von den Relaxationsmaxima der MgCl₂-Dotierungen. Erstens sind die Relaxationsraten viel größer als in reinem oder mit MgCl₂ dotiertem LiCl, und zweitens sind die Maxima bei ähnlichen Fremdionengehalten in den Mn²⁺-haltigen Proben stärker zu tieferen Temperaturen verschoben. Analoge Beobachtungen werden auch von Kernresonanz-Untersuchungen des Systems LiBr + MnBr₂ berichtet ¹³¹).

Die Relaxation des ⁷Li-Kerns erfolgt in LiCl ausschließlich über Dipol-Dipol-Wechselwirkung. In reinem oder mit diamagnetischen Zusätzen versehenem LiCl treten die ⁷Li-Kernspins mit Kernen der gleichen Sorte sowie mit den ³⁵Cl- und ³⁷Cl-Kernspins in Wechselwirkung. Bei einem Zusatz des paramagnetischen Mn²⁺-Ions kommt es darüber hinaus zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ⁷Li und dem Elektronenspin des Mn²⁺-Ions. Der auf dieser Wechselwirkung beruhende Beitrag zur Kernspin-Gitter-Relaxationsrate des ⁷Li-Kerns ist um ein Vielfaches größer als die Beiträge, die durch die Wechselwirkung der Kernspins untereinander hervorgerufen werden und demgegenüber vernachlässigbar gering sind. Man kann die maximale Relaxationsrate abschätzen, wenn man den gleichen einfachen Ansatz benutzt wie beispielsweise für die Wechselwirkung zwischen ⁷Li- und ³⁵Cl-Kernspins. Die auf diese Weise berechneten Relaxationsrate $(1/T_1)_0^*$ ist in Tabelle 5.4 den experimentell bestimmten Raten gegenübergestellt. Für alle Dotierungen ergibt sich eine um den Faktor 1,6 größere berechnete Relaxationsrate. Angesichts des einfachen Modells, das den Rechnungen zugrunde liegt, ist diese systematische Abweichung berechneter und experimentell bestimmter Relaxationsraten tolerabel.

In Abschnitt 5.3.3 wurde bereits erläutert, daß die nach der Theorie erwartete Frequenzabhängigkeit der maximalen Relaxationsraten in den

mit MnCl_2 dotierten Proben gut erfüllt ist. Bei Erhöhung der Resonanzfrequenz nimmt die maximale Relaxationsrate ab, und das Maximum verschiebt sich zu höherer Temperatur.

Wenn man die Maximumtemperaturen von MgCl_2 - und MnCl_2 -dotierten Proben mit ähnlichen Stoffmengenanteilen miteinander vergleicht, so findet man, daß die Maxima der MnCl_2 -Dotierungen bei viel niedrigeren Temperaturen liegen. Die Maximumverschiebung kann nicht durch eine erhöhte Li^+ -Sprungfrequenz aufgrund eines größeren Leerstellenangebotes erklärt werden, weil der Gehalt an Kationenleerstellen bei gleichen Mg^{2+} - und Mn^{2+} -Zusätzen ebenfalls gleich groß ist. Die Verschiebung der Relaxationsmaxima äußert sich auch in der Größe der Korrelationszeiten τ_c . Abbildung 6.4 zeigt beispielsweise die Verläufe von $1/\tau_{c\text{LiLi}}$ für einen Zusatz von 173 ppm MgCl_2 und $1/\tau_{c\text{LiMn}}$ für einen Zusatz von 216 ppm MnCl_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei den anderen Dotierungen. Die Größe $1/\tau_{c\text{LiMn}}$ ist bei allen Temperaturen größer als $1/\tau_{c\text{LiLi}}$. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Abweichung zwischen den beiden Größen deutlich zu. Bei Zusatz des diamagnetischen Mg^{2+} -Ions entspricht der Kehrwert der Korrelationszeit τ_c genau der Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen: $1/\tau_{c\text{LiLi}} = \nu_{\text{Li}}$. Da $1/\tau_{c\text{LiMn}}$ gegenüber der Li^+ -Sprungfrequenz stark erhöht ist, muß es einen zusätzlichen Beitrag geben, der die Größe von $1/\tau_{c\text{LiMn}}$ maßgeblich beeinflusst.

Im Temperaturbereich unterhalb 250 °C können die aus den T_1 -Messungen ermittelten Korrelationszeiten mit den aus den Linienbreitenmessungen erzielten Ergebnissen verglichen werden. Die Linienbreitenmessungen erfassen die Platzwechselprozesse im gesamten Kristall und ermöglichen die Bestimmung der Li^+ -Sprungfrequenzen. Die Sprungfrequenzen in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ stimmen bei vergleichbaren Stoffmengenanteilen annähernd mit den Li^+ -Sprungfrequenzen in den MgCl_2 -dotierten Substanzen überein. Die mit den beiden Meßmethoden erhaltenen Daten sind in Abb. 6.5 dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 50 und 250 °C sind die aus den T_1 -Messungen bestimmten Werte $1/\tau_{c\text{LiMn}}$ um mindestens einen Faktor 30 größer als die aus den ΔB -Messungen bestimmten Sprungfrequenzen ν_{Li} .

Die Korrelationszeit τ_c ist ein Maß für die Zeit, in der sich die lokale Magnetfeldstärke am ^7Li -Kern nicht ändert. Bei einer Bewegung der

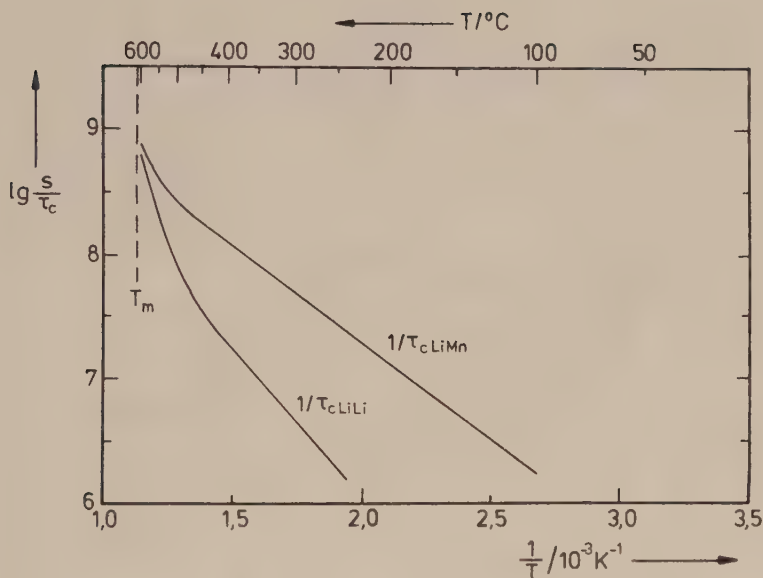


Abb. 6.4: Verlauf der Korrelationszeiten τ_{cLiLi} , ermittelt aus T_1 -Messungen am Kern ${}^7\text{Li}$ in $\text{LiCl} + 173 \text{ ppm MgCl}_2$, und τ_{cLiMn} in $\text{LiCl} + 216 \text{ ppm MnCl}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Li^+ -Teilchen im Gitter treten Fluktuationen der Feldstärke auf; dadurch wird die Korrelationszeit verkürzt. Wenn die Änderungen der Feldstärke nur von den Platzwechselprozessen der Li^+ -Ionen verursacht werden, dann bestimmen diese Sprungfrequenzen die Korrelationszeit. Dies ist bei den Linienbreitenmessungen sowie den Relaxationszeitmessungen der MgCl_2 -dotierten Proben der Fall. Bei Anwesenheit eines paramagnetischen Fremdions verursacht außerdem die Reorientierung des Elektronenspins Feldstärkeschwankungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern. Zur Korrelationszeit $1/\tau_{cLiMn}$ trägt dann neben der Li^+ -Sprungfrequenz auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit des Elektronenspins T_1e bei. Im folgenden wird der Relaxationsmechanismus des Elektronenspins näher erläutert.

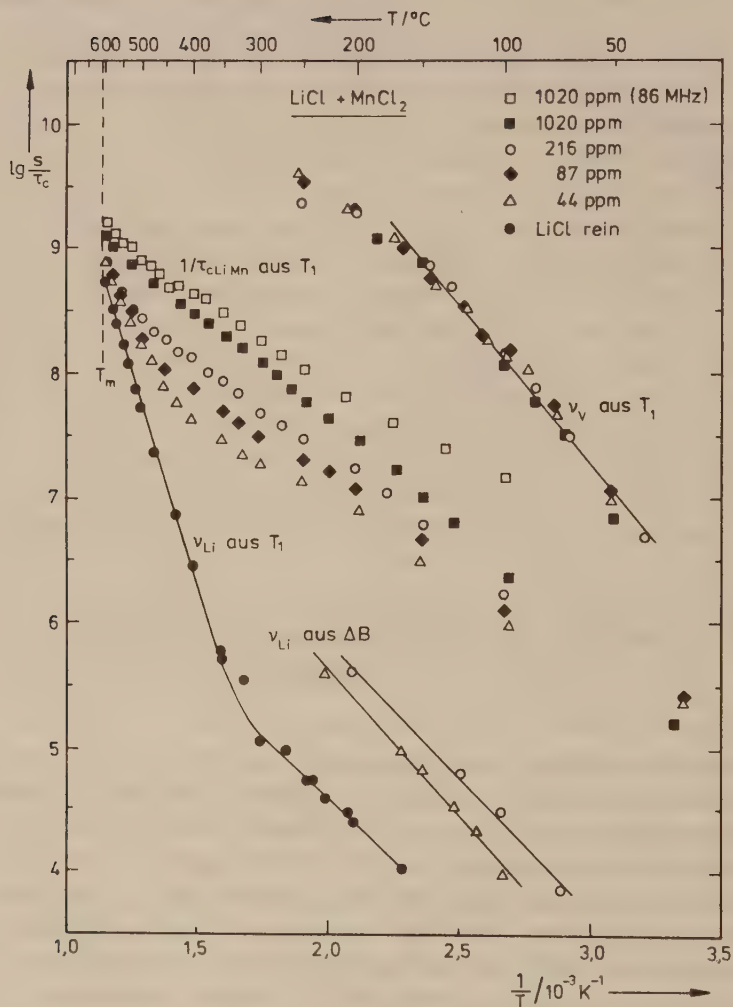


Abb. 6.5: Korrelationszeiten τ_{cLiMn} sowie Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen ν_{Li} und der Kationenleerstellen ν_v in $\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Viele Autoren ^{157,191-195)} diskutieren die Kernspin-Gitter-Relaxation in Gegenwart paramagnetischer Fremdionen im Zusammenhang mit der Spindiffusion. Diese Untersuchungen beschränken sich auf tiefe Temperaturen unterhalb Raumtemperatur, bei denen die Diffusion der Teilchen so langsam erfolgt, daß diese nicht zu den zeitlich schwankenden lokalen Magnetfeldern beitragen (starres Gitter). Bei tiefen Temperaturen sind vor allem die Gitterschwingungen maßgebend für Relaxationsprozesse. Die Gitterschwingungen modulieren das elektrische Kristallfeld des paramagnetischen Fremdions, wodurch die Bahn des ungepaarten Elektrons gestört wird. Über die Spin-Bahn-Kopplung bewirken diese Störungen Elektronenübergänge, die starke Magnetfeldschwankungen in der Nachbarschaft des paramagnetischen Ions hervorrufen. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins und den Gitterschwingungen bestimmt die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der paramagnetischen Ionen. Durch die von den Elektronenspins herrührenden zeitlich schwankenden Magnetfelder können Kernspinübergänge induziert werden. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Kerne hängt von T_1 ab. Der Relaxationsmechanismus des paramagnetischen Ions beeinflusst die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Kerne, die sich in der näheren Umgebung des Ions befinden. Da der Stoffmengenanteil der Fremdionen meist sehr klein ist, würde der überwiegende Teil der Kerne unbeeinflusst bleiben, wenn nicht durch Spindiffusion Energie von den stark beeinflussten Kernen auf die unbeeinflussten Kerne übertragen würde. Als Spindiffusion bezeichnet man die Umlappprozesse benachbarter antiparalleler Kernspins ¹⁹⁶⁾.

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden demgegenüber in einem Temperaturbereich durchgeführt, in dem vorwiegend die schnelle Diffusion der Gitterbausteine die Relaxationsprozesse beeinflusst. In den LiCl-Kristallen, die mit paramagnetischen Mn²⁺-Ionen dotiert sind, ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Li⁺-Ionen so hoch, daß diese während der Meßzeit ($\approx T_1$) mehrmals einem Mn²⁺-Ion begegnen. Daher können alle ⁷Li-Kerne mit dem Elektronenspin des Mn²⁺-Ions in Wechselwirkung treten und zur Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beitragen.

Die schnelle Bewegung der Li⁺-Ionen kann auch die Relaxation des Elektronenspins beeinflussen. Durch Platzwechselprozesse der Li⁺-Ionen mit benachbarten Kationenleerstellen in der Umgebung des paramagnetischen

Ions wird dessen Kristallfeld deformiert. Dabei können die Leerstellen, über die die Li^+ -Sprünge erfolgen, zufällig herandiffundiert sein; oder die Leerstellen können an das Mn^{2+} -Ion assoziiert sein. Wie sich aus den ESR-Spektren ergab, liegen unterhalb 400°C Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziate vor. Die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen über assoziierte Leerstellen in der nächsten Nachbarschaft der Mn^{2+} -Ionen ist gegenüber dem Gesamtkristall erhöht. Infolgedessen findet auch die Deformation des Kristallfeldes beim Vorliegen von Assoziaten mit einer größeren Frequenz statt. Wie bei der Modulation durch Gitterschwingungen bewirkt diese Störung über die Spin-Bahn-Kopplung schließlich Elektronenspinübergänge. Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Spin-Gitter-Relaxation wird von den Platzwechselprozessen der Li^+ -Ionen in der direkten Umgebung des Mn^{2+} -Ions bestimmt.

Eine Abschätzung der Spin-Gitter-Relaxationsrate des Mn^{2+} -Elektronenspins aus den ESR-Linienbreiten ergibt $1/T_1 \leq 2,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist unabhängig von der Temperatur.

In den letzten Jahren sind einige, zum Teil aufwendige theoretische Arbeiten erschienen, die die kernmagnetische Relaxation durch paramagnetische Fremdionen in schnellen Ionenleitern behandeln¹⁹⁷⁻²⁰⁰). Durch den Zusatz paramagnetischer Ionen wird eine neue charakteristische Zeit eingeführt, nämlich die durchschnittliche Zeit, die ein diffundierendes Ion in der Nähe des paramagnetischen Ions verbringt. Hogg et al.¹⁹⁸) haben für diesen Prozeß den Begriff "magnetic tagging" eingeführt. Vernon et al.¹⁹⁹) haben Relaxationszeitmessungen am Kern ^{19}F in $\text{PbF}_2 + \text{MnF}_2$ durchgeführt. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Kernspin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ empfindlich von den relativen Größen der elektronischen Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_{1e}$ und der Sprungfrequenz ν der F^- -Ionen beeinflusst wird, insbesondere in dem Bereich, in dem beide etwa gleich groß sind.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an LiCl -Kristallen, die mit MnCl_2 dotiert waren, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei der Dotierung von LiCl mit Mn^{2+} -Ionen entstehen Kationenleerstellen, die als freie Leerstellen oder in Form von Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziaten vorliegen können. Die Diffusion der Leerstellen verursacht wie bei der Dotierung

mit Mg²⁺-Ionen ein Maximum der Relaxationsrate am ³⁵Cl-Kern. Die aufgrund des erhöhten Leerstellenangebots zunehmende Sprungfrequenz der Li⁺-Ionen läßt sich aus Linienbreitenmessungen ableiten. Die Spin-Gitter-Relaxation der ⁷Li-Kerne beruht auf der Wechselwirkung mit den Mn²⁺-Elektronenspins. Die rasche Bewegung der Li⁺-Ionen in der Umgebung der paramagnetischen Mn²⁺-Ionen bewirkt eine Umorientierung der Mn²⁺-Elektronenspins; diese führt zu einer Verkürzung der Korrelationszeit der ⁷Li-Kerne.

6.3 Diffusion in LiCl + Cu²⁺

Der Einfluß zweiwertiger Kupferionen auf die Diffusion in festem Lithiumchlorid ist in zweierlei Hinsicht interessant. Einerseits bietet sich der Vergleich mit dem in Alkalihalogeniden schnell diffundierenden Cu⁺-Ion an (Abschnitt 6.3.1). Andererseits ist das Diffusionsverhalten der Li⁺-Ionen in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen zu untersuchen, wobei die besonderen elektronischen Eigenschaften des paramagnetischen Cu²⁺-Ions zu berücksichtigen sind (Abschnitt 6.3.2).

6.3.1 Vergleich mit Diffusionsuntersuchungen bei Cu⁺-Zusatz

Die Bewegung der Cu⁺-Ionen in LiCl bewirkt ein Maximum der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate des ³⁵Cl-Kerns bei (505 ± 5) °C. Die Temperatur im Maximum ist unabhängig vom Cu⁺-Gehalt. Die maximale Relaxationsrate nimmt linear mit steigendem Cu⁺-Gehalt zu. Unter der Annahme eines Cu⁺-Sprungs von einem Gitterplatz auf einen nächsten Nachbarplatz lassen sich die Sprungfrequenzen der Cu⁺-Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen ¹⁴⁾. Aus Abb. 6.6 geht hervor, daß die Cu⁺-Sprungfrequenz zwischen 400 und 550 °C um einen Faktor 4...5 größer ist als die Sprungfrequenz der Li⁺-Ionen in undotiertem LiCl. Henke ^{14,15)} erklärt die schnelle Diffusion von Cu⁺-Ionen in LiCl, KCl und KBr mit einem bereits von Kluge ⁴⁾ für die Cu⁺-Diffusion in AgBr vorgeschlagenen

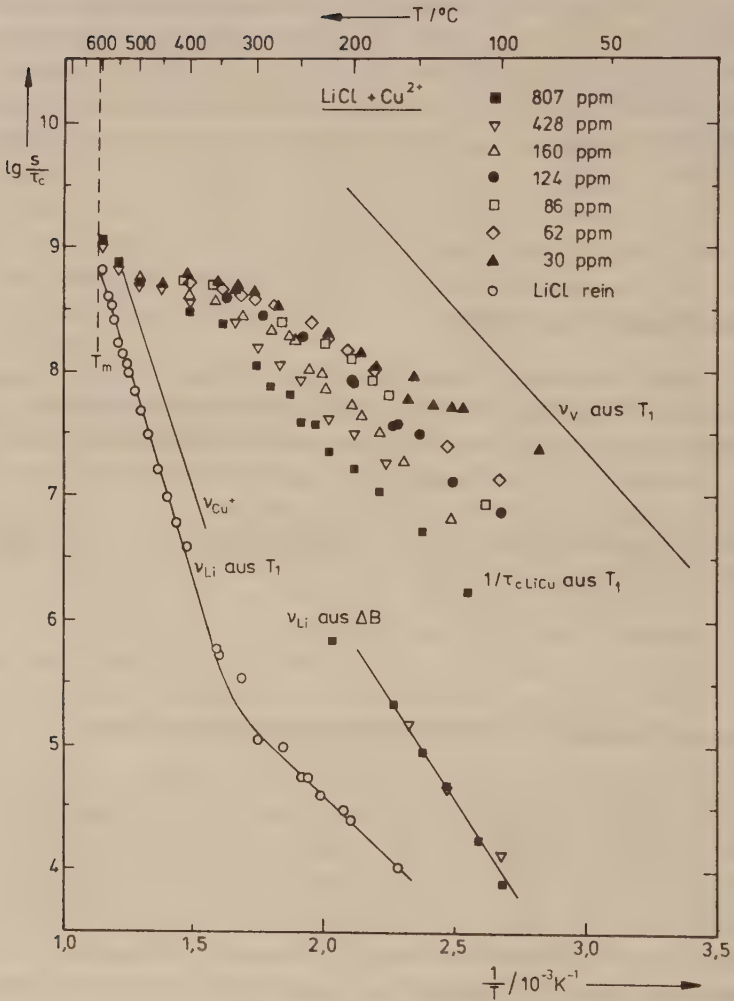


Abb. 6.6: Korrelationszeiten τ_{LiCu} sowie Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen v_{Li} , der Cu^+ -Ionen v_{Cu} und der Kationenleerstellen v_v in LiCl in Abhängigkeit von der Temperatur

Mechanismus. Danach werden Cu⁺-Ionen auf regulären Gitterplätzen eingebaut. Gelegentlich springen sie für kurze Zeit auf einen benachbarten Zwischengitterplatz und lassen eine Kationenleerstelle zurück. Die an das Cu⁺-Ion assoziierte Leerstelle bewegt sich um das Ion herum, bis sie durch einen erneuten Sprung des Cu⁺-Ions ins reguläre Gitter wieder besetzt wird. Nach diesem Aufenthalt im Zwischengitter kann sich das Cu⁺-Ion auf einem anderen Gitterplatz befinden als vorher.

Die Intensität der Quadrupol-Relaxation des ³⁵Cl-Kerns läßt sich für einen bestimmten Fremdionengehalt nach dem Punktladungsmodell berechnen. Wenn die Diffusion der Kupferionen nach dem Kluge-Mechanismus abläuft, dann können die Cu⁺-Ionen bei ihren Sprüngen ins Zwischengitter als überschüssige Punktladungen aufgefaßt werden. Unter der Annahme, daß die Sprünge des Ions über benachbarte Gitterplätze erfolgen, ergibt sich für einen Zusatz von 100 ppm für die Relaxationsrate des ³⁵Cl-Kerns $(1/T_1)^* = 58 \text{ s}^{-1}$. Die experimentell bestimmte Relaxationsrate beträgt bei einem Cu⁺-Stoffmengenanteil von 100 ppm $\Delta(1/T_1)_{\text{exp}}^* = 46 \text{ s}^{-1}$. Demnach beschreibt das Punktladungsmodell das Relaxationsverhalten des ³⁵Cl-Kerns in Gegenwart einwertiger Kupferionen recht gut.

Wenn LiCl anstelle der Cu⁺-Ionen mit Cu²⁺-Ionen dotiert ist, beobachtet man ein ganz anderes Relaxationsverhalten des Cl-Kerns. Die Relaxationsrate steigt zwischen 200 und 600 °C steil an. Ein Relaxationsmaximum in dem Temperaturbereich, in dem die Bewegung der Cu⁺-Ionen ein Maximum hervorruft, tritt nicht auf. Gegenüber den maximalen Relaxationsraten der Cu⁺-Dotierung bei 500 °C sind die $1/T_1$ -Werte bei vergleichbaren Cu²⁺-Zusätzen etwa um einen Faktor 10 größer. Die Relaxationsraten sind so groß, daß Beiträge, die von den in allen Proben vorhandenen Cu⁺-Ionen hervorgerufen werden, unter dem Anstieg verborgen bleiben.

Nun stellt sich die Frage, welcher Mechanismus den Relaxationsratenanstieg hervorruft und wie die hohe Intensität der Quadrupol-Relaxation zustande kommt. Der Anstieg kann wie bei der Dotierung mit Mg²⁺- und Mn²⁺-Ionen auf die mit steigender Temperatur zunehmende Beweglichkeit des Fremdions zurückgeführt werden. Da unterhalb des Schmelzpunktes

von LiCl kein Relaxationsmaximum erreicht wird, ist die Sprungfrequenz der Cu^{2+} -Ionen niedriger als die der Cu^+ -Ionen.

Richterling et al. ⁹⁾ fanden bei Linienbreitenmessungen des ^{81}Br -Kerns in AgBr-Kristallen, die Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen enthielten, zwei Relaxationsmaxima. Das Maximum bei tieferer Temperatur entsteht durch die schnelle Diffusion der Cu^+ -Ionen, während das zweite Maximum mit hoher Wahrscheinlichkeit der Diffusion der Cu^{2+} -Ionen zuzuschreiben ist. Aus der höheren Temperatur des zweiten Maximums schließen die Autoren, daß die Sprungfrequenz der Cu^{2+} -Ionen in AgBr für eine gegebene Temperatur kleiner ist als die der Cu^+ -Ionen.

In den mit MnCl_2 dotierten LiCl-Proben wurde bei hohen Temperaturen ein Beitrag von Quadrupol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Relaxationsrate des ^{35}Cl -Kerns diskutiert. Bei einem Zusatz von Cu^{2+} -Ionen können die ^{35}Cl -Kernspins mit dem Elektronenspin des paramagnetischen Cu^{2+} -Ions in Wechselwirkung treten und dadurch einen Beitrag zur Relaxationsrate leisten. Eine Abschätzung dieses Beitrags liefert für 1000 ppm Cu^{2+} eine maximale Relaxationsrate $(1/T_1)_D^* = 61 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist im Vergleich zu den experimentell bestimmten Relaxationsraten vernachlässigbar gering (s. Abb. 5.29 und 5.30). Die hohen Relaxationsraten in den Cu^{2+} -haltigen Proben können also im Gegensatz zu den Mn^{2+} -haltigen Proben nicht durch einen zusätzlichen Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklärt werden.

Bei vorherrschender Quadrupol-Wechselwirkung müssen die Cu^{2+} -Ionen einen viel größeren elektrischen Feldgradienten erzeugen als Cu^+ -, Mg^{2+} - oder Mn^{2+} -Ionen. Durch besonders hohe Werte für Ladung oder Ionenradius des Cu^{2+} -Ions kann der große EFG nicht verursacht werden; denn in diesen Eigenschaften ist das Cu^{2+} -Ion mit dem Mg^{2+} -Ion vergleichbar. Das Cu^{2+} -Ion unterscheidet sich aber von den anderen Ionen dadurch, daß es einen Jahn-Teller-Effekt aufweist (siehe Abschnitt 2.2). Damit ist eine Gitterverzerrung in Form eines gestreckten Oktaeders in der Nachbarschaft des Cu^{2+} -Ions verbunden. Da der Jahn-Teller-Effekt bei hohen Temperaturen dynamisch ist, variiert die Richtung der gestreckten Oktaederachse sehr schnell, und im zeitlichen Mittel erscheint die Anordnung der Liganden symmetrisch. Die Auswirkungen des Jahn-Teller-Effektes

auf die Quadrupol-Relaxation des ³⁵Cl-Kerns sind nicht vollständig geklärt. Es ist möglich, daß durch die Gitterverzerrung in der Nähe eines Cu²⁺-Ions der elektrische Feldgradient vergrößert wird. Eine Verringerung des Abstandes zwischen Cl-Kern und Cu²⁺-Ion würde die Relaxationsrate erhöhen. Außerdem ist auch ein Einfluß auf die Gitterschwingungen in der Umgebung des Cu²⁺-Ions denkbar, wodurch der EFG vergrößert werden könnte.

Der Einbau von Cu²⁺-Ionen in das LiCl-Gitter unterscheidet sich von der Dotierung mit Cu⁺-Ionen dadurch, daß gleichzeitig Kationenleerstellen gebildet werden. Wie die T₁-Messungen am ³⁵Cl-Kern an Substanzen mit anderen zweiwertigen Zusätzen wie Mg²⁺ und Mn²⁺ gezeigt haben, verursacht die Leerstellendiffusion in LiCl ein Relaxationsmaximum bei etwa 120 °C. In den Cu²⁺-haltigen Proben ist ein solches Maximum nur für die beiden geringsten Zusätze (21 und 52 ppm) vorhanden (siehe Abb. 5.31). Für die Proben mit größeren Cu²⁺-Gehalten ist auch im Temperaturbereich des "Leerstellenmaximums" nur ein Anstieg der Relaxationsrate zu verzeichnen. Ein Grund für das fehlende Tieftemperaturmaximum könnte die Ausscheidung der Cu²⁺-Ionen bei tiefen Temperaturen sein. Eine eindeutige Interpretation dieser Ergebnisse kann jedoch bislang nicht gegeben werden.

6.3.2 Diffusion der Li⁺-Ionen

Die Messung der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate am ⁷Li-Kern in Proben aus LiCl + Cu²⁺ in Abhängigkeit von der Temperatur erlaubt Rückschlüsse auf die Diffusion der Li⁺-Ionen in diesen Substanzen. Die Relaxationsrate durchläuft zwischen 100 und 600 °C zwei Maxima (siehe Abb. 5.14). Das Hochtemperaturmaximum liegt bei einer Temperatur von etwa 540 °C; es verschiebt sich mit zunehmendem Cu²⁺-Gehalt geringfügig zu tieferen Temperaturen. Die maximale Relaxationsrate ist gegenüber der in reinem Lithiumchlorid etwas erhöht. Insgesamt beeinflussen die Cu²⁺-Ionen das Relaxationsverhalten der ⁷Li-Kerne im Bereich dieses Maximums nur wenig. Man kann das Maximum daher mit den Maxima der MgCl₂-Dotierungen vergleichen. Die Relaxationsrate wird durch die Dipol-Dipol-

Wechselwirkung der ${}^7\text{Li}$ -Kerne mit Kernen der gleichen Sorte sowie den ${}^{35}\text{Cl}$ - und ${}^{37}\text{Cl}$ -Kernen bestimmt. Der zugrunde liegende Bewegungsprozeß ist die Diffusion der Li^+ -Ionen über Kationenleerstellen, welche bei der Dotierung mit Cu^{2+} -Ionen entstehen. Eine Zunahme des Cu^{2+} -Gehaltes und eine damit verbundene Zunahme der Kationenleerstellen bewirkt eine Erhöhung der Li^+ -Sprungfrequenz und eine Verschiebung des Relaxationsmaximums zu tieferer Temperatur.

Das Tieftemperaturmaximum zeigt im Gegensatz zum Hochtemperaturmaximum eine deutliche Abhängigkeit der Höhe vom Cu^{2+} -Stoffmengenanteil; die Höhe steigt proportional zu $\sqrt{x_{\text{Cu}}}$. Bei dem höchsten Cu^{2+} -Zusatz ist die maximale Relaxationsrate etwa um einen Faktor 10 größer als in reinem LiCl . Die Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kerns muß also auf die Anwesenheit der Cu^{2+} -Ionen zurückgeführt werden. Außer der Relaxation durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist zunächst auch ein Beitrag durch Quadrupol-Wechselwirkung denkbar. Das kleine Quadrupolmoment des Li -Kerns kann mit den zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten, die durch Platzwechsel der Cu^{2+} -Ionen oder der Leerstellen entstehen, in Wechselwirkung treten. Die Relaxationsrate für diesen Mechanismus kann mit dem Punktladungsmodell abgeschätzt werden. Danach ergibt sich für einen Fremdionengehalt von 1000 ppm eine maximale Relaxationsrate von $0,03 \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 5.1.7). Dieser Wert ist gegenüber den experimentell ermittelten Relaxationsraten, die zwischen 2 und 20 s^{-1} liegen, vernachlässigbar gering. Damit scheidet ein Anteil der Relaxationsrate durch Quadrupol-Wechselwirkung aus.

Da das Cu^{2+} -Ion wie Mn^{2+} paramagnetisch ist, muß für die Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kerns auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Elektronenspin des Ions berücksichtigt werden. Die für diese Wechselwirkung näherungsweise berechneten Relaxationsraten $(1/T_1)_b^*$ können anhand der Tabelle 5.5 mit den experimentellen Daten verglichen werden. Die gemessenen Relaxationsraten sind je nach Cu^{2+} -Gehalt um einen Faktor 5 bis 16 kleiner als die berechneten Werte. Dieser Unterschied ist sehr groß im Vergleich zu der Wechselwirkung zwischen ${}^7\text{Li}$ und Mn^{2+} , wo sich gemessene und berechnete Relaxationsraten nur um einen Faktor 1,6 unterscheiden. Folglich kann nur ein Bruchteil aller vorhandenen Cu^{2+} -Ionen zur Relaxationsrate beitragen. Dabei handelt es sich um die Cu^{2+} -Ionen,

die mit einer Kationenleerstelle assoziiert sind. Das Vorliegen von Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziaten wird durch ESR-Messungen bestätigt (siehe Abschnitt 4.4.2). Wie weiter unten näher erläutert wird, tragen freie Cu^{2+} -Ionen aufgrund des dynamischen Jahn-Teller-Effekts nicht zur Relaxation des ^7Li -Kerns bei.

In einem Assoziat kann sich die Leerstelle um das Cu^{2+} -Ion herum bewegen. Damit ist gleichzeitig eine gegenüber dem Gesamtkristall erhöhte Li^+ -Sprungfrequenz in der Nachbarschaft des Assoziates verbunden. An die Umorientierung des Assoziates ist auch die Umorientierung des Cu^{2+} -Elektronenspins gekoppelt. Die Korrelationszeit τ_{LiCu} , die die Wechselwirkung zwischen dem ^7Li -Kernspin und dem Cu^{2+} -Elektronenspin charakterisiert, setzt sich dann aus der Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen in der nächsten Umgebung des Cu^{2+} -Ions und der Rate für die Umorientierung des Assoziates zusammen.

Aus den ESR-Messungen an Cu^{2+} -haltigen Proben ergibt sich eine Bestätigung für den zuvor beschriebenen Platzwechselmechanismus (siehe Abschnitt 4.4.2). Das bei Temperaturen $T \geq 100^\circ\text{C}$ gemessene isotrope Spektrum wurde durch die Umorientierung des Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziates interpretiert. Aus der Linienbreite des ESR-Signals bei 200°C ergab sich für die Frequenz, mit der das Assoziat seine Orientierung wechselt, $\nu \leq 2,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert kann mit der Leerstellen-Sprungfrequenz verglichen werden, die aus Relaxationszeitmessungen des ^{35}Cl -Kerns an Proben mit Mg^{2+} - oder Mn^{2+} -Zusätzen bestimmt wurde. Für $T = 200^\circ\text{C}$ findet man hier $\nu_v = 2,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ (s. Abb. 6.6). Die beiden mit unterschiedlichen Meßverfahren ermittelten Sprungfrequenzen stimmen sehr gut überein. Damit wird der vorgeschlagene Platzwechselmechanismus bestätigt, bei dem die assoziierte Leerstelle Sprünge in der nächsten Nachbarschaft des Cu^{2+} -Ions ausführt. Der Vergleich zeigt außerdem, daß assoziierte und freie Leerstellen ähnliche Sprungfrequenzen aufweisen.

Das Tieftemperaturmaximum der ^7Li -Relaxationsrate in den Proben aus $\text{LiCl} + \text{Cu}^{2+}$ kann mit der Umorientierung des Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziates erklärt werden. Die Wechselwirkung zwischen den ^7Li -Kernspins und den Elektronenspins der Cu^{2+} -Ionen bestimmt die Höhe der Relaxationsrate. Nun ist noch zu klären, weshalb nur assoziierte, nicht aber freie Cu^{2+} -

Ionen zur Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kerns beitragen. Cu^{2+} -Ionen weisen eine besondere Eigenschaft auf, die auf dem Jahn-Teller-Effekt beruht (siehe Abschnitt 2.2). Die Liganden in der oktaedrischen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen verändern ihre Gleichgewichtslage so, daß sich die Symmetrie verringert und dadurch die Entartung der Elektronenzustände des Cu^{2+} -Ions aufgehoben wird. Beim freien Cu^{2+} -Ion äußert sich die Verzerrung in einer Streckung des Oktaeders. Da bei den Temperaturen, die durch die Kernresonanz-Messungen erfaßt werden, der Jahn-Teller-Effekt dynamisch ist, ändert die gestreckte Oktaederachse durch die Wechselwirkung mit den Phononen sehr schnell ihre Richtung. Daran ist gleichzeitig die schnelle Umorientierung des Elektronenspins gekoppelt. Für die Kernresonanz-Messungen bedeutet diese schnelle Umorientierung, daß der Elektronenspin nicht mit den ${}^7\text{Li}$ -Kernen in Wechselwirkung treten kann und daher nicht zur Relaxation beiträgt. Im Gegensatz dazu wird bei den assoziierten Cu^{2+} -Ionen die Gitterverzerrung und damit auch die Richtung der Elektronenspins durch die benachbarte Leerstelle stabilisiert und dadurch eine Wechselwirkung zwischen den ${}^7\text{Li}$ -Kernspins und dem Cu^{2+} -Elektronenspin ermöglicht.

Soweit sind die Ergebnisse aus den Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit am ${}^7\text{Li}$ -Kern bei Zusätzen von Cu^{2+} -Ionen gut zu verstehen. Es bleibt noch zu diskutieren, weshalb sich das Tieftemperaturmaximum mit zunehmendem Cu^{2+} -Gehalt zu höherer Temperatur verschiebt und weshalb das Maximum keine Frequenzabhängigkeit zeigt. Die Verschiebung des Tieftemperaturmaximums mit zunehmendem Cu^{2+} -Gehalt zu höherer Temperatur könnte auf eine beschränkte Löslichkeit der Cu^{2+} -Ionen bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden. Dafür spricht, daß die Tieftemperaturflanken aller Maxima für Cu^{2+} -Gehalte zwischen 30 und 807 ppm zusammenfallen (s. Abb. 5.14 und 5.15). Der Anteil der ins Gitter eingebauten Cu^{2+} -Ionen ist nur von der Temperatur abhängig, nicht vom Gesamt- Cu^{2+} -Gehalt. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der im Gitter vorhandenen wirksamen Cu^{2+} -Ionen zu, so daß sich die Relaxationsmaxima zu höheren Temperaturen verschieben.

Ein Hinweis auf eine möglicherweise beschränkte Löslichkeit der Cu^{2+} -Ionen im LiCl -Gitter ergibt sich auch aus den Messungen der Linienbreite. Die Linienverschmälerung tritt für zwei Proben mit unterschiedlichen

Cu²⁺-Gehalten (807 und 428 ppm) bei der gleichen Temperatur ein. Daher erhält man auch gleiche Li⁺-Sprungfrequenzen. Diese sind, wie Abb. 6.7 zeigt, viel niedriger als die Sprungfrequenzen in LiCl + MgCl₂ mit Zusätzen von 835 und 173 ppm. Der Gehalt an freien Kationenleerstellen, der eine Erhöhung der Li⁺-Sprungfrequenzen bewirkt, ist demnach wesentlich geringer, als aufgrund des zugesetzten Cu²⁺-Gehaltes zu erwarten wäre. Der beobachtete Effekt kann durch eine starke Assoziation zwischen Cu²⁺-Ionen und Kationenleerstellen oder durch eine beschränkte Löslichkeit der Cu²⁺-Ionen gedeutet werden. Eine eindeutige Entscheidung ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

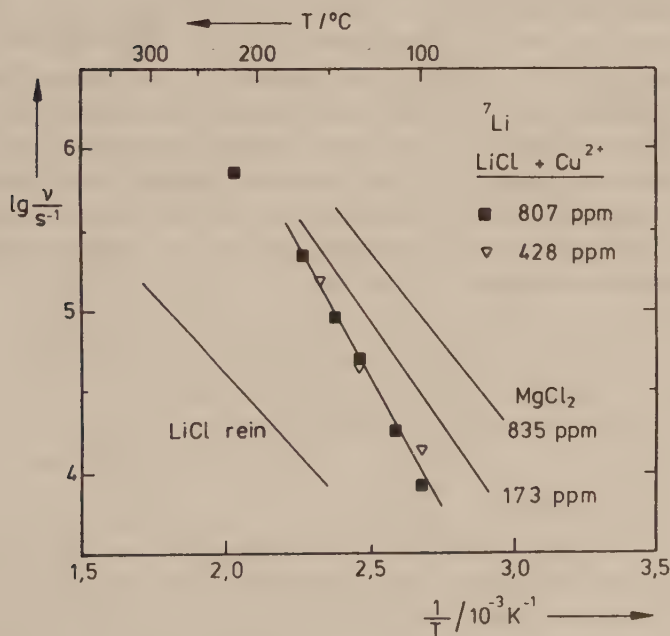


Abb. 6.7: Sprungfrequenzen der Li⁺-Ionen ν_{Li} in reinem LiCl, LiCl + Cu²⁺ und LiCl + MgCl₂ aus ΔB -Messungen am ⁷Li-Kern in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Tieftemperaturmaximum der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsrate zeigt keine Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz. Bei Erhöhung der Frequenz von 15 auf 86 MHz verändert es weder seine Höhe noch seine Lage (s. Abb. 5.16). Das Relaxationsmaximum, das durch die Wechselwirkung ${}^7\text{Li}-\text{Mn}^{2+}$ in den MnCl_2 -dotierten Proben hervorgerufen wird, zeigt dagegen die erwartete Frequenzabhängigkeit (siehe Abschnitt 5.3.3). Möglicherweise kann das andersartige Relaxationsverhalten des ${}^7\text{Li}$ -Kerns in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen durch die Assoziatbildung erklärt werden. Während bei Mn^{2+} -Zusatz im Bereich der Maximumtemperaturen überwiegend freie Mn^{2+} -Ionen vorliegen, tragen bei Cu^{2+} -Zusatz ausschließlich Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziate zur Relaxation des Li-Kerns bei.

Die Untersuchungen zur Diffusion in Cu^{2+} -haltigen LiCl -Kristallen führen zu folgendem Ergebnis: Das Relaxationsverhalten des ${}^{35}\text{Cl}$ -Kerns in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen ist noch weitgehend unklar. Der Verlauf der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt zwei Maxima. Das Tieftemperaturmaximum beruht auf den schnellen Platzwechseln der Li^+ -Ionen in der Nachbarschaft von Cu^{2+} -Leerstelle-Assoziaten. Die Höhe des Maximums wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ${}^7\text{Li}$ -Kernspins mit den Cu^{2+} -Elektronenspins bestimmt. Das Hochtemperaturmaximum ist wie in reinem LiCl und $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$ durch die Diffusion von Li^+ -Ionen über freie Leerstellen und dipolare Wechselwirkungen der ${}^7\text{Li}$ -Kerne untereinander zu erklären.

7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, mit Hilfe von NMR- und ESR-Messungen den Einfluß der Ionen Cu^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} auf die Platzwechselvorgänge in festem Lithiumchlorid bei Temperaturen zwischen 25 und 600 °C zu untersuchen. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren bereits bekannte Ergebnisse aus Dotierungen mit einwertigen Kupferionen, welche in Alkalihalogeniden eine schnelle Diffusion zeigen und sich durch Umladung in Cu^{2+} -Ionen überführen lassen. Daraus ergab sich die Frage, ob auch zweiwertige Kupferionen schnell diffundieren. Die Ergebnisse aus den NMR- und ESR-Messungen der Cu^{2+} -Dotierungen wurden mit Messungen der Mn^{2+} - und Mg^{2+} -Dotierungen verglichen. Diese Fremdionen wurden gewählt, weil Mn^{2+} wie Cu^{2+} ein paramagnetisches Kation ist und weil außerdem ein diamagnetisches, zweiwertiges Kation zum Vergleich herangezogen werden sollte.

Bei der Präparation der Cu^{2+} -haltigen Kristalle war zu beachten, daß festes CuCl_2 mit CuCl in einem heterogenen Gleichgewicht steht. Das Gleichgewicht wurde zur Herstellung der Cu^{2+} -Dotierungen ausgenutzt, indem Cu^+ -haltiges LiCl einer Chlor-Behandlung unterzogen wurde. Da der eingestellte Chlor-Druck größer war als der Gleichgewichtswert, wurde Cu^+ zu Cu^{2+} oxidiert. Unter optimalen Reaktionsbedingungen konnten ca. 80 % des Gesamtkupfergehaltes zu Cu^{2+} oxidiert werden. Für die Deutung der Kernresonanz-Ergebnisse war die genaue Kenntnis der Cu^+ - und Cu^{2+} -Gehalte in den untersuchten Proben außerordentlich wichtig. Deshalb wurde ein Analysenverfahren entwickelt, mit dem Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen ohne Veränderung ihrer Wertigkeitsstufen quantitativ nebeneinander nachgewiesen werden konnten.

Da die Ionen Cu^{2+} und Mn^{2+} paramagnetisch sind, boten sich ESR-Messungen für einen qualitativen Nachweis dieser Ionen an. Darüber hinaus lieferten die ESR-Spektren die wichtige Information, daß bis zu einer Temperatur von etwa 400 °C Assoziate aus den zweiwertigen Ionen und benachbarten Kationenleerstellen existieren. Im Falle der Mn^{2+} -Dotierungen konnte aus der Zunahme der Linienintensitäten mit steigender Temperatur der Assoziationsgrad in Abhängigkeit vom Mn^{2+} -Stoffmengengehalt und der Temperatur berechnet werden.

Bei den NMR-Untersuchungen wurden die Kernspin-Gitter-Relaxationszeiten der Kerne ${}^7\text{Li}$ und ${}^{35}\text{Cl}$ sowie in Ergänzung dazu die Linienbreite des ${}^7\text{Li}$ -Absorptionssignals in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der substitutionelle Einbau von MgCl_2 und MnCl_2 in das LiCl -Gitter führte zur Bildung von Kationenleerstellen. Die Diffusion der Leerstellen ließ sich durch Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate des ${}^{35}\text{Cl}$ -Kerns verfolgen. Die Relaxationsraten durchliefen mit steigender Temperatur Maxima, die der Leerstellenbewegung zugeordnet wurden und die Berechnung der Leerstellen-Sprungfrequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur erlaubten. Die Sprungfrequenzen waren unabhängig vom Stoffmengenanteil der zugesetzten Mg^{2+} - oder Mn^{2+} -Ionen. Aus den Höhen der Relaxationsmaxima in den verschiedenen MnCl_2 -Dotierungen konnte auf Beiträge von Mn^{2+} -Leerstelle-Assoziaten zur Relaxationsrate des ${}^{35}\text{Cl}$ -Kerns geschlossen werden.

Im Gegensatz zu den Dotierungen mit MgCl_2 und MnCl_2 ist das Relaxationsverhalten des ${}^{35}\text{Cl}$ -Kerns bei Zusatz von Cu^{2+} -Ionen noch nicht vollständig geklärt. Nur bei den kleinsten Cu^{2+} -Dotierungen trat ein "Leerstellenmaximum" auf. Bei allen größeren Dotierungen war lediglich ein steiler Anstieg der Relaxationsrate zwischen Raumtemperatur und 600°C zu verzeichnen.

Bei den Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate des ${}^7\text{Li}$ -Kerns waren in allen untersuchten Substanzen Relaxationsmaxima mit unterschiedlichen Lagen und Höhen zu beobachten. Da die Spin-Gitter-Relaxation des ${}^7\text{Li}$ -Kerns in LiCl auf magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruht, läßt sich die maximale Relaxationsrate mit einer Spektraldichte nach Torrey exakt berechnen. Sie stimmt in reinem und in mit MgCl_2 dotiertem LiCl hervorragend mit der experimentell gefundenen maximalen Relaxationsrate von $1,73\text{ s}^{-1}$ bei einer Resonanzfrequenz von 15 MHz überein.

Aus den Relaxationsmaxima in der reinen Substanz und in $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$ wurden die Sprungfrequenzen der Li^+ -Ionen im Eigen- und Fremdfeldordnungsbereich bestimmt. Die bei der Dotierung mit Mg^{2+} -Ionen erzeugten Kationenleerstellen bewirkten eine Erhöhung der Li^+ -Sprungfrequenzen. Dies ließ sich auch aus den Linienbreitenmessungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern ableiten,

die für alle Dotierungen mit zweiwertigen Kationen eine Erhöhung der Li^+ -Sprungfrequenzen ergaben. Für die MgCl_2 -Dotierungen ergänzten sich die mit den beiden Meßverfahren ermittelten Li^+ -Sprungfrequenzen sehr gut. Aus der Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen von Li^+ -Ionen im Fremdfehlordnungsbereich und Kationenleerstellen ergab sich übereinstimmend eine Schwellenenthalpie $H_m = (0,46 \pm 0,04) \text{ eV}$ für den Platzwechsel eines Li^+ -Ions mit einer Leerstelle.

In den Mn^{2+} - und Cu^{2+} -haltigen Substanzen zeigten die Relaxationsraten des ^7Li -Kerns Maxima, deren Höhen mit steigendem Fremdionengehalt zunahmen. Die im Vergleich zu reinem LiCl großen Relaxationsraten sind durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ^7Li -Kernspins mit den Elektronenspins der paramagnetischen Ionen zu erklären. Die Relaxationsmaxima der MnCl_2 -Dotierungen waren mit zunehmendem Stoffmengenanteil stark zu tieferen Temperaturen verschoben. Die damit verbundene Verkürzung der Korrelationszeit wurde auf den Einfluß der elektronischen Spin-Gitter-Relaxation des paramagnetischen Mn^{2+} -Ions zurückgeführt. Die elektronische Spin-Gitter-Relaxation beruht auf den raschen Platzwechseln von Li^+ -Ionen mit Kationenleerstellen in der Umgebung der Mn^{2+} -Ionen. Dadurch wird das elektrische Kristallfeld des paramagnetischen Ions moduliert und die Bahn des ungepaarten Elektrons gestört. Über die Spin-Bahn-Kopplung bewirken diese Störungen dann Elektronenübergänge, welche zu Feldstärkeschwankungen an den ^7Li -Kernen führen.

In den Cu^{2+} -Dotierungen wies die ^7Li -Relaxationsrate zwischen 100 und 600 °C zwei Maxima auf. Das Tieftemperaturmaximum beruht auf der Wechselwirkung der ^7Li -Kernspins mit den Elektronenspins der Cu^{2+} -Ionen. Dabei können nur die Cu^{2+} -Ionen zur Relaxation des ^7Li -Kerns beitragen, die an eine Kationenleerstelle assoziiert sind. In freien Cu^{2+} -Ionen findet wegen des dynamischen Jahn-Teller-Effekts eine sehr schnelle Umorientierung der Elektronenspins statt, so daß diese nicht mit den ^7Li -Kernspins in Wechselwirkung treten können. In den Cu^{2+} -Leerstellen-Assoziaten bewegt sich die assoziierte Leerstelle um das Cu^{2+} -Ion herum. Demzufolge ist die Sprungfrequenz der Li^+ -Ionen in der Nachbarschaft der Cu^{2+} -Ionen gegenüber der im gesamten Kristall erhöht. Die Relaxation der ^7Li -Kernspins wird im Tieftemperaturbereich durch die

Umorientierung der Assoziate und die damit verbundene hohe Li^+ -Sprungfrequenz in der Nachbarschaft der Cu^{2+} -Ionen verursacht.

Das Hochtemperaturmaximum wird durch den Zusatz der Cu^{2+} -Ionen nur wenig beeinflusst. Es ähnelt in Lage und Höhe den Maxima in reinem und mit MgCl_2 dotiertem LiCl und wird deshalb durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ^7Li -Kernspins untereinander erklärt. Ursache der ^7Li -Relaxation im Hochtemperaturbereich sind die Platzwechsel der Li^+ -Ionen über freie Kationenleerstellen.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß die ausgewählten zweiwertigen Kationen Cu^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} recht unterschiedlich auf das Relaxationsverhalten und die Platzwechselvorgänge in LiCl wirken. Besonders interessant und neuartig sind die Erkenntnisse über den Einfluß der paramagnetischen Cu^{2+} -Ionen auf die Kernspingitter-Relaxation der ^7Li -Kerne. Hier können die beobachteten Phänomene auf Assoziationerscheinungen sowie Einflüsse der Cu^{2+} -Elektronenspins und des Jahn-Teller-Effekts zurückgeführt werden.

8 Literaturverzeichnis

- 1 J. Teltow
Z. Phys. Chem. **195**, 197 (1950)
- 2 I. Ebert, J. Teltow
Ann. Phys. (Leipzig) **15**, 268 (1955)
- 3 P. Süptitz
Phys. Status Solidi **7**, 653, 667 (1964)
- 4 J. Kluge
Phys. Status Solidi **13**, 401 (1966)
- 5 H.C. Abbink, D.S. Martin
J. Phys. Chem. Solids **33**, 913 (1972)
- 6 K.D. Becker, H. Richtering
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 461 (1974)
- 7 K. Haneda, T. Ikeda, S. Yoshida
J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 643 (1968)
- 8 N.H. Chan, W.J. Van Sciver
Phys. Rev. B: Solid State **12**, 3438 (1975)
- 9 H. Richtering, K.D. Becker, H. Hamann
J. Phys., Colloq. **37**, C7-373 (1976)
- 10 K. Budde
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982
- 11 K. Budde
Radiat. Eff. **75**, 117 (1983)
- 12 K. Budde
Solid State Ionics **8**, 341 (1983)
- 13 K. Budde, H. Richtering
Phys. Status Solidi **B120**, 595 (1983)
- 14 K.P. Henke
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1985
- 15 K.P. Henke, H. Richtering, U. Ruhrberg
Solid State Ionics **21**, 171 (1986)

- 16 Y. Haven
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. **69**, 1471 (1950)
- 17 J.R. Pilbrow, R.W.H. Stevenson
Phys. Status Solidi **34**, 293 (1969)
- 18 R.H. Borcherts, H. Kanzaki, H. Abe
Phys. Rev. B: Solid State **2**, 23 (1970)
- 19 G.D. Watkins
Phys. Rev. **113**, 79 (1959)
- 20 D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow,
S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall
J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. **11**(2), 1 (1982)
- 21 D.R. Stull, H. Prophet
JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed.,
Washington 1971 (NSRDS-NBS 37)
- 22 F. Ephraim
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1069 (1917)
- 23 W. Biltz, W. Fischer
Z. Anorg. Allg. Chem. **166**, 290 (1927)
- 24 A.E. Korvezee
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. **50**, 505 (1931)
- 25 D.N. Tarasenkov, A.N. Grigorovic, A.V. Bogoslovskaja
Zh. Obshch. Khim. **5**, 924 (1935)
- 26 J. Krustinsons
Z. Elektrochem. **44**, 537 (1938)
- 27 R.R. Hammer, N.W. Gregory
J. Phys. Chem. **68**, 3229 (1964)
- 28 A.L. Kuz'menko, G.I. Novikov
Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) **51**, 315 (1977)
- 29 S. Sutakshuto-Trivijitkasem, B. Jenssen Holm, H.A. Oye
Acta Chem. Scand., Ser. **A32**, 969 (1978)
- 30 M.P. Vorobei, O.V. Skiba
Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **15**, 725 (1970)

- 31 J. Simonetti, D.S. McClure
J. Chem. Phys. **71**, 793 (1979)
- 32 H.A. Jahn, E. Teller
Proc. R. Soc. London **A161**, 220 (1937)
- 33 H.L. Schläfer, G. Gliemann
Einführung in die Ligandenfeldtheorie,
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967
- 34 D. Reinen
Angew. Chem. **83**, 991 (1971)
- 35 M.D. Sturge
Solid State Phys. **20**, 91 (1967)
- 36 D. Reinen
Comments Inorg. Chem. **2**, 227 (1983)
- 37 F.S. Ham
in: S. Geschwind (ed.), Electron Paramagnetic Resonance,
Plenum Press, New York 1972
- 38 I.B. Bersuker
The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern
Chemistry, Plenum Press, New York 1984
- 39 R. Englman
The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals,
John Wiley & Sons, London 1972
- 40 M. Corti, A. Rigamonti, A. Magistris
Phys. Status Solidi **B108**, 29 (1981)
- 41 H. Rickert
Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe, Springer-Verlag,
Berlin-Heidelberg-New York 1973
- 42 J. Nölting
Angew. Chem. **82**, 498 (1970)
- 43 W. Bollmann
Phys. Status Solidi **A61**, 395 (1980)
- 44 F.A. Kröger
The Chemistry of Imperfect Crystals, Vol. 2, 2nd Ed.,
North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1974

- 45 A.B. Lidiard
in: S. Flügge (Hrsg.), Handbuch der Physik, Bd. 20,
Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 246
- 46 R.J. Friauf
in: J. Hladik (ed.), Physics of Electrolytes, Vol. 1,
Academic Press, London-New York 1972, p. 153
- 47 M. Bénéière, M. Chemla, F. Bénéière
J. Phys. Chem. Solids **37**, 525 (1976)
- 48 F. Bénéière
in: J. Hladik (ed.), Physics of Electrolytes, Vol. 1,
Academic Press, London-New York 1972, p. 203
- 49 R.W.G. Wyckoff
Crystal Structures, Vol. 1, 2nd Ed.,
John Wiley & Sons, New York 1965
- 50 A.F. Wells
Structural Inorganic Chemistry, 5th Ed.,
Oxford University Press, Oxford 1984
- 51 W. Pies, A. Weiss
in: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie,
Bd. III/7a, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1973
- 52 Y. Pautamo
Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. **A6**, 129 (1963)
- 53 R.D. Shannon
Acta Crystallogr., Sect. **A32**, 751 (1976)
- 54 K.F. Trost
Z. Naturforsch. **18B**, 662 (1963)
- 55 S.P. Clark
J. Chem. Phys. **31**, 1526 (1959)
- 56 I.S. Rassonskaya, N.K. Semendyaeva
Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **8**, 738 (1963)
- 57 CRC Handbook of Chemistry and Physics
R.C. Weast (ed.), 64th Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida 1984
- 58 R.P. Lowndes, D.H. Martin
Proc. R. Soc. London **A316**, 351 (1970)

- 59 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Magnesium, Bd. 27, Tl. B, 8. Aufl., Nachdruck,
Verlag Chemie, Weinheim-Berlin 1953
- 60 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Mangan, Bd. 56, Tl. C5, 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1978
- 61 F.A. Cotton, G. Wilkinson
Anorganische Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 62 F. Kober
Grundlagen der Komplexchemie,
Otto Salle Verlag, Frankfurt, Verlag Sauerländer, Aarau 1979
- 63 M. Régis
C. R. Seances Acad. Sci., Ser. **C269**, 1590 (1969)
- 64 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Kupfer, Bd. 60, Tl. B1, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1958
- 65 H.D. Hardt
Z. Anorg. Allg. Chem. **301**, 87 (1959)
- 66 A.M. Wynne, W.W. Wendlandt
Thermochim. Acta **15**, 295 (1976)
- 67 C.M. Fontana, E. Gorin, G.A. Kidder, C.S. Meredith
Ind. Eng. Chem. **44**, 363 (1952)
- 68 D.M. Ruthven, C.N. Kenney
J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 931 (1968)
- 69 J.W. Stout, R.C. Chisholm
J. Chem. Phys. **36**, 979 (1962)
- 70 E. Krätzig, T. Timusk, W. Martienssen
Phys. Status Solidi **10**, 709 (1965)
- 71 A. Bohun, M. Lébl, M. Rozsival
Z. Phys. **234**, 261 (1970)
- 72 S. Hirako, R. Onaka
J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1019 (1979)
- 73 S. Hirako, R. Onaka
J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1637 (1981)

- 74 S. Hirako, R. Onaka
J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1255 (1982)
- 75 N.P. Utorov, Y.M. Bakshi, V.P. Bazov, A.I. Gel'bshtein
Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.) **8**, 261 (1982)
- 76 O. Schmitz-Du Mont, H. Fendel, M. Hassanein, H. Kasper,
H. Weissenfeld
Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1981 (1969)
- 77 S.V. Volkov, N.I. Buryak, O.B. Babushkina
Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **26**, 1093 (1981)
- 78 W.F. Giauque, T.M. Powell
J. Am. Chem. Soc. **61**, 1970 (1939)
- 79 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,
Chlor, Erg.-Bd. 6, Tl. A, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 80 L. Ziegler
Chem.-Ing.-Tech. **22**, 229 (1950)
- 81 D.L. Maricle, D.N. Hume
J. Elektrochem. Soc. **107**, 354 (1960)
- 82 H. von Wartenberg
Angew. Chem. **69**, 258 (1957)
- 83 H. von Wartenberg
Z. Anorg. Allg. Chem. **273**, 257 (1953)
- 84 H. Gründig
Z. Phys. **158**, 577 (1960)
- 85 H.J. Gardner, C.T. Brown, G.J. Janz
J. Phys. Chem. **60**, 1458 (1956)
- 86 D. Hinks, S. Susman
Mater. Res. Bull. **9**, 53 (1974)
- 87 S.I. Chan, B.M. Fung, H. Lütje
J. Chem. Phys. **47**, 2121 (1967)
- 88 H.J. Borchardt, F. Daniels
J. Phys. Chem. **61**, 917 (1957)

- 89 H. Domke
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1984
- 90 G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 2,
3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978
- 91 Le Van My, G. Perinet, P. Bianco
J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **63**, 719 (1966)
- 92 A. Sackmann
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1983
- 93 D. Bramhoff
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1985
- 94 B. Welz
Atom-Absorptions-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 95 H. Berndt, E. Jackwerth
Spectrochim. Acta, Part **B30**, 169 (1975)
- 96 B. Schmitz, M. Jakubith, G. Lehmann
Z. Naturforsch. **34A**, 906 (1979)
- 97 O.G. Koch, G.A. Koch-Dedic
Handbuch der Spurenanalyse, Teil 1, 2. Aufl.,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974
- 98 J. Fries, H. Getrost
Organische Reagenzien für die Spurenanalyse,
E. Merck, Darmstadt 1975
- 99 C.L. Luke, M.E. Campbell
Anal. Chem. **25**, 1588 (1953)
- 100 A.J. Frank, A.B. Goulston, A.A. Deacutis
Anal. Chem. **29**, 750 (1957)
- 101 G.F. Smith, W.H. McCurdy
Anal. Chem. **24**, 371 (1952)
- 102 A.R. Gahler
Anal. Chem. **26**, 577 (1954)

- 103 H. Naumer, W. Heller (Hrsg.)
Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne
Analytik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1986
- 104 J.W. Orton
Electron Paramagnetic Resonance,
Gordon & Breach Science Publishers, New York 1969
- 105 A. Abragam, B. Bleaney
Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions,
Oxford University Press, Oxford 1970
- 106 W. Low
Solid State Phys., Suppl. 2, 1 (1960)
- 107 G.E. Pake, T.L. Estle
The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance,
2nd Ed., W.A. Benjamin, Reading, Mass. 1973
- 108 C.J. Ballhausen
Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York 1962
- 109 L.E. Orgel, J.D. Dunitz
Nature (London) 179, 462 (1957)
- 110 A. Abragam, M.H.L. Pryce
Proc. R. Soc. London A205, 135 (1951)
- 111 H.M. Assenheim
Introduction to Electron Spin Resonance,
Hilger & Watts, London 1966
- 112 H. Kopfermann
Kernmomente, 2. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft,
Frankfurt am Main 1956
- 113 B. Bleaney, D.J.E. Ingram
Proc. R. Soc. London A205, 336 (1951)
- 114 J.E. Wertz, J.R. Bolton
Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical
Applications, Chapman & Hall, New York 1986
- 115 P.W. Atkins, M.C.R. Symons
The Structure of Inorganic Radicals,
Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967

- 116 R.H. Sands
Phys. Rev. **99**, 1222 (1955)
- 117 F.K. Kneubühl
J. Chem. Phys. **33**, 1074 (1960)
- 118 A. Nicula
Stud. Cercet. Fiz. **17**, 257 (1965)
- 119 N.Ya. Shteinshneider, G.M. Zhidomirov, K.I. Zamaraev
J. Struct. Chem. (Engl. Transl.) **13**, 746 (1972)
- 120 R.J. Faber, M.T. Rogers
J. Am. Chem. Soc. **81**, 1849 (1959)
- 121 E.H. Carlson, R.D. Spence
J. Chem. Phys. **24**, 471 (1956)
- 122 B.G. Malmström, T. Vänngård
J. Mol. Biol. **2**, 118 (1960)
- 123 H. Abe, H. Nagano, M. Nagusa, K. Oshima
J. Chem. Phys. **25**, 378 (1956)
- 124 W. Low
Proc. Phys. Soc. **B69**, 837 (1956)
- 125 P.A. Forrester, E.E. Schneider
Proc. Phys. Soc. **B69**, 833 (1956)
- 126 J.O. Rubio, E.P. Muñoz, J.O. Boldú, Y. Chen, M.M. Abraham
J. Chem. Phys. **70**, 633 (1979)
- 127 B. Bleaney, R.S. Rubins
Proc. Phys. Soc. **77**, 103 (1961)
- 128 P.T. Dobney
J. Phys. **D8**, 1595 (1975)
- 129 F.K. Hurd, M. Sachs, W.D. Hershberger
Phys. Rev. **93**, 373 (1954)
- 130 F. Schneider, M. Plato
Elektronenspin-Resonanz Experimentelle Technik,
Verlag Karl Thiemig, München 1971

- 131 K. Budde
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1977
- 132 W. Hayes
Discuss. Faraday Soc. **26**, 58 (1958)
- 133 W. Hayes
J. Appl. Phys. **33**, 329 (1962)
- 134 J.S. van Wieringen, J.G. Rensen
Philips Res. Rep. **20**, 659 (1965)
- 135 C.N. Owston
Proc. Phys. Soc. **88**, 205 (1966)
- 136 M. Ikeya, J.H. Crawford
Phys. Status Solidi **B58**, 643 (1973)
- 137 T. Iri, K. Kohno
J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 963 (1970)
- 138 J. Brown
J. Phys. Chem. **67**, 2524 (1963)
- 139 L. Yarmus, M. Kukk, B.R. Sundheim
J. Chem. Phys. **40**, 33 (1964)
- 140 T.T. Chang, W.H. Tantttila, J.S. Wells
J. Chem. Phys. **39**, 2453 (1963)
- 141 D.A. Jennings
Thesis, University of Colorado 1962
- 142 K. Fukuda, Y. Uchida, H. Yoshimura
J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 971 (1958)
- 143 H. Yoshimura
J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 435 (1960)
- 144 G. Kuwabara
J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 1074 (1971)
- 145 C. Friebe, D. Reinen
Z. Naturforsch. **24A**, 1518 (1969)
- 146 R.F. Tucker
Phys. Rev. **112**, 725 (1958)

- 147 G.D. Watkins
Phys. Rev. **113**, 91 (1959)
- 148 A. Lösche
Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957
- 149 E.R. Andrew
Nuclear Magnetic Resonance,
Cambridge University Press, London 1966
- 150 A. Abragam
The Principles of Nuclear Magnetism,
Oxford University Press, Oxford 1970
- 151 C.P. Slichter
Principles of Magnetic Resonance, 2nd Ed.,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1978
- 152 D. Wolf
Spin-Temperature and Nuclear-Spin Relaxation in Matter: Basic
Principles and Applications, Oxford University Press, Oxford 1979
- 153 P.C. Schmidt, K.D. Sen, T.P. Das, A. Weiss
Phys. Rev. B: Condens. Matter **22**, 4167 (1980)
- 154 H. Hamann, J. Reininghaus, H. Richtering
Solid State Ionics **1**, 529 (1980)
- 155 Y.S. Oei, H. Richtering, H.D. Wiemhöfer
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 463 (1979)
- 156 M. Mousa
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980
- 157 N. Bloembergen
Nuclear Magnetic Relaxation, W.A. Benjamin, New York 1961
- 158 Y.S. Oei
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1977
- 159 M. Eisenstadt, A.G. Redfield
Phys. Rev. **132**, 635 (1963)
- 160 D. Wolf
Phys. Rev. B: Solid State **10**, 2710 (1974)

- 161 N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound
Phys. Rev. **73**, 679 (1948)
- 162 H.C. Torrey
Phys. Rev. **92**, 962 (1953)
- 163 H.A. Resing, H.C. Torrey
Phys. Rev. **131**, 1102 (1963)
- 164 J. Reininghaus
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980
- 165 D. Wolf
J. Magn. Reson. **17**, 1 (1975)
- 166 C.A. Sholl
J. Phys. **C7**, 3378 (1974)
- 167 W.A. Barton, C.A. Sholl
J. Phys. **C9**, 4315 (1976)
- 168 M.H. Cohen, F. Reif
Solid State Phys. **5**, 321 (1957)
- 169 P.S. Hubbard
J. Chem. Phys. **53**, 985 (1970)
- 170 J. van Kranendonk
Physica (Amsterdam) **20**, 781 (1954)
- 171 K.D. Becker, H. Hamann, N. Kozubek, H. Richter
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 1124 (1975)
- 172 K.D. Becker
Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum 1978
- 173 J.H. Van Vleck
Phys. Rev. **74**, 1168 (1948)
- 174 M. Upschulte
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1984
- 175 T.C. Farrar, E.D. Becker
Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York 1971
- 176 M.L. Martin, G.J. Martin, J.J. Delpuech
Practical NMR Spectroscopy, Heyden & Son, London 1980

- 177 P.R. Bevington
Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences,
McGraw-Hill, New York 1969
- 178 C.M. Lederer, V.S. Shirley
Table of Isotopes, 7th Ed., John Wiley & Sons, New York 1978
- 179 R.R. Allen, M.J. Weber
J. Chem. Phys. **38**, 2970 (1963)
- 180 K.L. Murty, A.L. Ruoff
Phys. Rev. B: Solid State **1**, 114 (1970)
- 181 D.C. Ginnings, T.E. Phipps
J. Am. Chem. Soc. **52**, 1340 (1930)
- 182 J. Pantaloni, P. Gaune
C.R. Acad. Sci., Ser. **B270**, 88 (1970)
- 183 M. Sharon, R.R. Pradhananga
J. Solid State Chem. **40**, 20 (1981)
- 184 J.S. Dryden, R.J. Meakins
Discuss. Faraday Soc. **23**, 39 (1957)
- 185 G. Berg, F. Fröhlich, D. Pohl
Cryst. Lattice Defects **3**, 213 (1972)
- 186 G. Berg, M. Dubiel, F. Fröhlich
Phys. Status Solidi **A39**, 265 (1977)
- 187 L.W. Barr, A.B. Lidiard
Phys. Chem. **10**, 151 (1970)
- 188 P. Borgelt
unveröffentlichte Ergebnisse, Ruhr-Universität Bochum 1987
- 189 P. Süptitz, J. Teltow
Phys. Status Solidi **23**, 9 (1967)
- 190 M. Satoh
J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 1008 (1965)
- 191 W.E. Blumberg
Phys. Rev. **119**, 79 (1960)

- 192 G.R. Khutsishvili
Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.) **15**, 909 (1962)
- 193 G.R. Khutsishvili
Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.) **16**, 1540 (1963)
- 194 G.R. Khutsishvili
Sov. Phys.-Usp. (Engl. Transl.) **11**, 802 (1969)
- 195 H.E. Rorschach
Physica (Amsterdam) **30**, 38 (1964)
- 196 I. Ebert, G. Seifert
Kernresonanz im Festkörper,
Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1966
- 197 P.M. Richards
Phys. Rev. B: Condens. Matter **18**, 6358 (1978)
- 198 R.D. Hogg, S.P. Vernon, V. Jaccarino
Phys. Rev. Lett. **39**, 481 (1977)
- 199 S.P. Vernon, P. Thayamballi, R.D. Hogg, D. Hone, V. Jaccarino
Phys. Rev. B: Condens. Matter **24**, 3756 (1981)
- 200 O. Abou-Ghaloun, S. Clough, L. Trichet
J. Phys. **C15**, 5113 (1982)

Lebenslauf

Name: Annette Lawitzki geb. Sackmann
Geburtsdatum: 21.05.1958
Geburtsort: Solingen
Eltern: Herbert Sackmann, Studiendirektor
Lieselotte Sackmann geb. Sichelschmidt
Familienstand: verheiratet mit dem Diplom-Physiker
Dr. Stephan Lawitzki

Schulbildung:

1965-1968 Besuch der Volksschule in Solingen
1968-1977 Besuch des Gymnasiums August-Dicke-Schule Solingen
Juni 1977 Abitur

Berufsausbildung:

Oktober 1977 Aufnahme des Chemie-Studiums an der
Ruhr-Universität Bochum
Oktober 1979 Ablegung der Diplom-Vorprüfung in Chemie
Februar 1983 Ablegung der Diplom-Hauptprüfung in Chemie
Thema der Diplomarbeit:
"Erweiterung eines Meßplatzes für die Kernspin-
Gitter-Relaxation durch eine Rechnersteuerung und
anschließende Messungen zur Fremdionendiffusion
in festem Rubidiumchlorid"
seit März 1984 Anstellung als Wissenschaftliche Mitarbeiterin
am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
bei Prof. Dr. H. Richter

